

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Franciane Dutra de Souza

**SURFACTANTES DIPOLARES IÔNICOS COMO
CATALISADORES E AGENTES ESTABILIZANTES PARA A
PREPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutora em Química.

Orientador: Prof. Dr. Faruk Nome

Florianópolis – 2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Souza, Franciane Dutra de

Surfactantes dipolares iônicos como catalisadores e
agentes estabilizantes para a preparação de nanopartículas /
Franciane Dutra de Souza ; orientador, Faruk Nome -
Florianópolis, SC, 2016.

136 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas.
Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. surfactantes dipolares iônicos. 3.
nanopartículas de paládio. 4. catálise. 5. redução de nitro
aromáticos. I. Nome, Faruk . II. Universidade Federal de
Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III.
Título.

Aos meus pais, Elza e Antonio.

AGRADECIMENTOS

À Deus.

Aos meus pais, Elza e Antonio, por tudo que me ensinaram: principalmente por me ensinarem a lutar pelos meus sonhos. Agradeço também por me apoiarem, me incentivarem, me darem força e o suporte necessário em todas as etapas da minha vida.

Ao meu namorado Evera. Alguém que apareceu em um momento inesperado e se tornou uma pessoa extremamente importante na minha vida. Obrigada por todo amor, carinho, amizade e paciência!!!. E obrigada por todas as viagens que me ajudaram a relaxar e a conhecer novos lugares!!!

Ao meu irmão Emerson William. Moleque, amo você mesmo querendo “te dar uns tapas” de vez em quando. E eu sei que, lá no fundo, você sempre torceu por mim!!!

Aos meus avós – Luiz e Antonieta e Alfredo e Nina – por todo carinho e apoio e pelas orações feitas por mim.

A minhas amigas Jaque, Pati, Anna, Tainá, Fernanda, Karine e Cristina: Obrigada por todos os cafés e por todas as risadas juntas.

Amo vocês e Floripa não seria a mesma se eu não tivesse lhes conhecido!!!

Jaque, obrigada por chorar comigo e por cuidar de mim quando estive doente aqui em Foripa: nunca esquecerei tudo que fizestes por mim!!!

Pati, obrigada por ser a sobrinha que toda tia quer ter!!!

Anna, bora ficar milionária porque essa vida de pobre com bom gosto não está dando certo!!!

A minha amiga-irmã Tais, que mesmo longe continua torcendo por mim!!!

Ao Elder (que para mim será sempre o IC insolente, mesmo já sendo professor), que além de ser companheiro de lab, se tornou um grande amigo!!!

Ao Professor Faruk Nome, pelos seis anos de orientação e pela oportunidade passar todos esses anos no lab. Sou muito grata pela

*oportunidade e por todo o crescimento profissional que obtive durante
esses anos!*

À Professora Haidi Fiedler pela colaboração com este trabalho.

*Aos colegas e amigos de lab: ao Elvis (por todos os pedaços de bolo
que guardastes para mim), Leandro Porco (por suas piadinhas
horróveis que mesmo assim nos faziam rir), Willian (por ter trabalhado
comigo nesses últimos meses), Ju Bastos (pela ajuda nos experimentos
de espectroscopia de massas), Roberta, Gi, Michele, Eduardo (Dudu),
Adriana (que conheço desde os tempos de UEM), Paulo, Daiane, Alex,
Vanessa e tantos outros que passaram pelo lab e me ajudaram de uma
forma ou de outra...*

*A Iasminy (que mesmo não sendo mais do lab) trabalhou comigo no
início do doutorado.*

*Aqui também quero lembrar do Professor Hioka, meu orientador da
iniciação científica na UEM, responsável pelos meus primeiros passos
na área da pesquisa.*

Aos membros da banca examinadora por aceitarem o meu convite.

Aos professores e funcionários do Departamento de Química da UFSC.

À UFSC, FAPESC, CAPES e ao INCT-Catálise pelo apoio financeiro.

*“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é
senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria
menor se lhe faltasse uma gota”.*
(Madre Teresa de Calcuta)

RESUMO

Este trabalho envolve os surfactantes ImS3-*n* (*n* = número de átomos de carbono da cadeia alquílica apolar = 10, 12, 14 e 16) que são surfactantes dipolares iônicos estruturalmente relacionados com os líquidos iônicos e está dividido em duas partes. A primeira parte apresenta algumas propriedades físico-químicas relacionadas a formação de micelas normais e reversas destes surfactantes. Devido à baixa solubilidade destes em água a temperatura ambiente, a *cmc* foi determinada em solução salina de NaCl e como esperado, este parâmetro depende do comprimento da cadeia alquílica e os valores obtidos se ajustam a equação de Klevens. Na presença de NaClO₄, as micelas dos surfactantes ImS3-*n* tornam-se aniônicas devido a incorporação de ClO₄⁻ na interface micelar. Uma característica especial destes surfactantes, é a capacidade de formar micelas reversas em clorofórmio e solubilizar grandes quantidades de soluções salinas. O máximo de água que pode ser solubilizada nas micelas reversas é dependente da concentração e tipo de sal dissolvido. A segunda parte descreve a síntese, caracterização e quantificação por EDXRF e FAAS das nanopartículas de paládio sintetizadas em micelas reversas do surfactante ImS3-14. As nanopartículas sintetizadas apresentaram bons resultados na catálise de reações de redução do grupo nitro (–NO₂). Primeiramente, foi avaliada cineticamente a atividade catalítica destas nanopartículas na redução do 4-nitrofenol a 4-aminofenol, sendo obtidos valores relativamente altos de constante de velocidade. Uma observação mais detalhada dos espectros de absorção molecular na região do UV-Vis revelou a presença de outra molécula absorvendo em comprimentos de onda próximo ao produto da reação. Através da análise de massas (ESI-MS e ESI-MS/MS) foram obtidos sinais referentes ao reagente (4-nitrofenol), produto (4-aminofenol) e a um intermediário (4-hidroxilaminofenol) da reação. Os resultados obtidos se mostraram consistentes com a formação de produtos amino em uma rota direta, em que os compostos nitro aromáticos são inicialmente reduzidos a compostos nitrosos, sendo então reduzidos para os derivados de hidroxilamina, e, finalmente, para as anilinas, com as duas etapas iniciais se processando muito rapidamente e não sendo possível visualizar o intermediário nitroso. Esses resultados também são coerentes com um mecanismo onde as moléculas intermediárias deixam a superfície da nanopartícula e a reação prossegue em várias etapas com a adsorção e dessorção ocorrendo em cada passo da reação. Os parâmetros de ativação obtidos quando comparados com resultados já

apresentados na literatura para sistemas utilizando catalisadores de paládio, mostraram que os mecanismos de reação são similares, com as entalpias de ativação menores sendo compensadas por entropias de ativação mais negativas. Como resultado, a reação de redução do 4-nitrofenol é termicamente compensada com as constantes de velocidade para a maioria das reações possuindo valores similares. Além disso, as nanopartículas de paládio estabilizadas pelo surfactante ImS3-14 mostraram-se eficientes na redução de compostos nitro aromáticos com diferentes substituintes, apresentando elevada conversão ($\geq 83\%$). Em termos de impacto ambiental este é um bom resultado, porque as nanopartículas de paládio mostraram alta atividade catalítica na redução de compostos nitro aromáticos, os quais são potenciais poluentes ambientais, mesmo usando-se baixas quantidades desse metal.

Palavras chaves: Surfactantes dipolares iônicos; Efeito camaleão; Catálise; Nanopartículas de paládio; Redução de nitro aromáticos; 4-nitrofenol.

ABSTRACT

This work involves the ImS3- n surfactants (n = number of carbon atoms of the alkyl chain apolar = 10, 12, 14 and 16) which are zwitterionic surfactants structurally related to the ionic liquid and it is divided into two parts. The first part presents some physicochemical properties related to the formation of normal and reverse micelles of these surfactants. Due to low solubility of these surfactants in water at room temperature, the *cmc* was determined in NaCl solution and as expected, this parameter depends on the length of the alkyl chain and the values follow the Klevens equation. In the presence of NaClO₄, the ImS3- n micelles become anionoid by incorporation of ClO₄⁻ on the micellar interface. A special feature of these surfactants is the ability to form reverse micelles in chloroform and solubilizes copious amounts of salt solutions. The maximum water that can be solubilized in reverse micelles depends on the concentration and type of dissolved salt. The second part describes the synthesis, characterization and quantification by EDXRF and FAAS of palladium nanoparticles synthesized in reverse micelles of ImS3-14surfactant. Firstly, the catalytic activity of these nanoparticles in the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol was evaluated kinetically, being obtained relatively high values of rate constant. A more detailed observation of molecular absorption spectra in the UV-Vis region revealed the presence of another molecule absorbing at wavelengths close to the reaction product. By mass analysis (ESI-MS and ESI-MS/MS) were obtained signals relative to the reagent (4-nitrophenol), product (4-aminophenol) and an intermediate (4-hydroxylaminophenol) of reaction. The results obtained were consistent with the formation of amino products in a direct route, where the aromatic nitro compounds are initially reduced to nitroso compound, and then reduced to the hydroxylamine derivative and finally to aniline, with both initial steps processing very fast and not being able to see the nitrous intermediary. These results are also consistent with a mechanism where the intermediate molecules leave the surface of the nanoparticle and the reaction proceeds in several steps with the absorption and desorption occurring in each reaction step. The activation parameters obtained when compared with results already presented in the literature for systems using palladium catalysts, have shown that the reaction mechanisms are similar, with lower activation enthalpies being compensated by more negative entropies of activation. As a result, the reaction is thermally compensated and the rate constants for most reactions are rather similar. Moreover, palladium nanoparticles

stabilized by surfactant ImS3-14 showed efficient in the reduction of aromatic nitro compounds, with high conversion ($\geq 83\%$). In terms of environmental impact this is a good result because the palladium nanoparticles showed high catalytic activity for the reduction of aromatic nitro compounds, which are potential environmental pollutants, even using lower amounts of this metal.

Key words: Zwitterionic surfactants; Chamaleon-like nature; Catalysis; Palladium nanoparticles; Nitro reduction aromatic; 4-nitrophenol.

FIGURAS

Figura 1. Estrutura de uma micela dipolar iônica, em que os círculos coloridos representam as diferentes cargas existentes na cabeça polar.	34
Figura 2. Esquema representativo de uma molécula de surfactante dipolar iônico e exemplos de surfactantes dipolares iônicos.....	36
Figura 3. Ligação de ânions às micelas dipolares iônicas.	36
Figura 4. Estrutura de uma micela reversa.	37
Figura 5. Estrutura do AOT.....	38
Figura 6. Representação esquemática do processo de troca de conteúdo intermicelar.	38
Figura 7. A) Cálice de Licurgo. B) Rosácea da Catedral de Notre Dame.	40
Figura 8. Número de trabalhos científicos publicados com os termos “ <i>palladium and nanoparticle</i> ”. Busca no portal <i>Web of Science</i> realizada em 11 de dezembro de 2015.	40
Figura 9. Fração de átomos superficiais e internos em função do diâmetro da nanopartícula, adaptado de Goetsmann e Feldmann, 2010.	41
Figura 10. Representação pictórica dos métodos físicos e químicos de síntese de nanopartículas metálicas.	41
Figura 11. Modelo de La Mer e Dinegar para a formação de nanopartículas.	43
Figura 12. Esquema representativo da estabilização eletrostática de nanopartículas metálicas onde as forças de repulsão sobrepõem-se as forças atrativas, adaptada de Pachon e Rothenberg, 2008.....	44
Figura 13. Estabilização estérica de nanopartículas metálicas por polímeros, adaptada de Pachon e Rothenberg, 2008.....	44
Figura 14. A) Estabilização eletroestérica de nanopartículas metálicas através da formação de B) dupla camada elétrica em solução aquosa e C) micela reversa.....	45
Figura 15. Estrutura do surfactante ImS3-12.	46

Figura 16. Síntese de nanopartículas metálicas em micelas reversas. Adaptada de Capek, 2004.	47
Figura 17. A nanocatálise é uma ponte entre a catálise homogênea e a catálise heterogênea, unindo as vantagens de cada uma e melhorando as desvantagens.....	50
Figura 18. Mecanismos propostos para a redução de nitro aromáticos a anilinas. Adaptado de Corma <i>et al.</i> , 2007.	54
Figura 19. Esquema ilustrativo da reação de redução do <i>p</i> -nitrofenol. .	55
Figura 20. Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood para a redução do <i>p</i> -nitrofenol pelo BH_4^- na superfície metálica de nanopartículas: 4-NF: 4-nitrofenol e 4-AF: 4-aminofenol. Adaptada de Herves <i>et al.</i> , 2012.	56
Figura 21. Síntese do surfactante ImS3-14: i) alquilação do imidazol com brometo de alquila, seguida da ii) reação do alquil-imidazol com a 1,3-propanosultona. (n = 10, 12, 14 e 16 átomos de carbono) ...	65
Figura 22. Reação de redução do paládio pelo ácido ascórbico.....	67
Figura 23. Curva de calibração obtida por fluorescência de raio-X por energia dispersiva para paládio.....	68
Figura 24. Curva de calibração obtida por espectrometria de absorção atômica com atomização por chama para paládio.	69
Figura 25. Surfactantes da família ImS3-n	73
Figura 26. Tensão superficial em função de $\log [\text{ImS3-n}]$: (■) [ImS3-10], (▲) [ImS3-12], (●) [ImS3-14] em 80 mM de NaCl e (★) ImS3-16 em 120 mM de NaCl. Adaptado de Souza <i>et al.</i> , 2015...	74
Figura 27. Influência do número de carbonos presentes na cauda hidrofóbica nos valores de <i>cmc</i> dos surfactantes (●) ImS3-n e (■) SB3-n. Os valores usados para os surfactantes da classe SB3-n foram retirados de Farrukh <i>et al.</i> , 2008.....	75
Figura 28. Efeito da adição de NaClO_4 sobre potencial zeta micelar: (★) 0.1 M de ImS3-10, (●) 0,01 M de ImS3-12 e (▲) 0,001 M de ImS3-14, a 25 °C e 80 mM de NaCl. Dados obtidos por eletroforese capilar utilizando a equação 6 (página 56).....	76
Figura 29. A) Variação da solubilidade máxima de soluções aquosas de (●) NaClO_4 e (□) NaCl em função da concentração de sal em	

soluções contendo 0,05 M de ImS3-14 em clorofórmio (as linhas traçadas são apenas para orientação). B) Interação dos ânions perclorato com a interface micelar em micelas reversas. 77

Figura 30. Confôrmeros torcido e par iônico do surfactante imS3-14 otimizado no nível PCM/B3LYP/6-31+G(d,p). 78

Figura 31. Modelo pictórico da formação de micelas reversas 79

Figura 32. Espectros de absorção no infravermelho das micelas reversas formadas pela adição de 0,2 M de NaClO₄ a uma solução contendo 0,05 M de ImS3-14 em clorofórmio. De baixo para cima: $w_0 = 2,2; 6,6; 11,0; 15,4; 19,8$ e $22,1$ 80

Figura 33. A) Ajustes por funções lorentzianas dos espectros de absorção no infravermelho de dois w_0 representativos do sistema. B) Variação da área dos picos de absorção no infravermelho apresentados na parte A em função do w_0 para os seguintes comprimentos de onda: (▲) 3244 cm⁻¹; (■) 3460 cm⁻¹; (●) 3606 cm⁻¹; (★) 3690 cm⁻¹ (as linhas traçadas são apenas para orientação). 80

Figura 34. Microscopia eletrônica de transmissão e diâmetro médio (obtido a partir da análise de aproximadamente 300 partículas) de nanopartículas de paládio sintetizado em: A) w_0 4,8 (Pd NPS 1) (ZAPP *et al.*, 2013; SOUZA *et al.*, 2015) e B) w_0 14,7 (Pd NPs 2) (FIEDLER *et al.*, 2013; SOUZA *et al.*, 2015). 81

Figura 35. Diferenças nos sistema de estabilização de nanopartículas de paládio pelo surfactante ImS3-14 em meios orgânicos e em meio aquoso. 83

Figura 36. A) Variação espectral da absorbância da reação de redução do 4-nitrofenol (0,066 mM) com NaBH₄ (9,71 mM) catalisada por nanopartículas de paládio (Pd NPs 1 – 0,0167 mM) ([NaCl] = 0,033 mM). B) Variação da absorbância do 4-nitrofenolato em 400 nm em função do tempo ([4-nitrofenol] = 0,066 mM; [NaBH₄] = 9,71 mM; [Pd NPs 1] = 0,0167 mM, [NaCl] = 0,033 mM). Todas as reações foram realizadas a 25 °C. 84

Figura 37. A) Expansão da região de 250-300 nm referente à banda de absorção do 4-aminofenolato ([4-nitrofenol] = 0,066 mM; [NaBH₄] = 9,71 mM; [Pd NPs 1] = 0,0167 mM; [NaCl] = 0,033 mM). A linha mais espessa refere-se ao final da reação. B) Variação da absorbância do (■) 4-nitrofenolato em 400 nm e do (○) 4-aminofenolato em 296 nm em função do tempo ([4-nitrofenol] =

0,066 mM; [NaBH₄] = 9,71 mM; [Pd NPs 1] = 0,0167 mM, [NaCl] = 0,033 mM). 85

Figura 38. Esquema reacional para a redução do 4-nitrofenol a 4-aminofenol apresentando as etapas de adsorção dos reagentes, intermediários e produtos da superfície da nanopartícula. 86

Figura 39. Espectro de massas: A) em modo negativo (ESI(-)-MS) e B) em modo positivo (ESI(+)-MS) obtidos após 5 min de reação de uma alíquota da reação contendo inicialmente: [4-nitrofenol] = 0,093 mM; [NaBH₄] = 9,71 mM; [NaCl] = 0,033 mM; [Pd] = 0,0019 mM. A alíquota analisada foi diluída 10 vezes antes de ser injetada e foi utilizado como catalisador as nanopartículas Pd NPs 1. 87

Figura 40. A) Espectro de ESI-MS/MS no modo negativo do íon m/z 138. B) Espectro de ESI-MS/MS no modo positivo do íon m/z 125. C) Espectro de ESI-MS/MS no modo positivo do íon m/z 107. Os espectros foram obtidos após 5 min de reação de uma alíquota da reação contendo inicialmente: [4-nitrofenol] = 0,093 mM; [NaBH₄] = 9,71 mM; [NaCl] = 0,033 mM; [Pd] = 0,0019 mM. A alíquota analisada foi diluída 10 vezes antes de ser injetada e foi utilizado como catalisador as nanopartículas Pd NPs 1. 88

Figura 41. Dependência da constante de velocidade aparente (k_{app}) com a concentração de 4-nitrofenol ([BH₄⁻] = 9,71 mM; [Pd] = 0,0167 mM; [NaCl] = 0,033 mM). B) Dependência da velocidade inicial em função da concentração de 4-nitrofenol (Catalisador: Pd NPs 2). C) Dependência de k_{app} com a concentração de BH₄⁻ ([4-nitrofenol] = 0,093 mM; [Pd] = 0,0167 mM; [NaCl] = 0,033 mM). (●) Pd NPs 1 ($S = 0,21 \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$); (□) Pd NPs ($S = 0,14 \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$). As nanopartículas foram estabilizadas pelo surfactante ImS3-14. 89

Figura 42. Variação da constante de velocidade k_{app} em função da área superficial normalizada pelo volume reacional S para as nanopartículas de paládio ([4-nitrofenol] = 0,093 mM; [BH₄⁻] = 9,71 mM; [NaCl] = 0,033 mM, a 25 °C). (●) Pd NPs 1; (□) Pd NPs 2. 91

Figura 43. Obtenção dos parâmetros termodinâmicos através da equação de A) Eyring e de B) Arrhenius ([4-nitrofenol] = 0,093 mM; [BH₄⁻] = 9,71 mM; [NaCl] = 0,033 mM, [Pd] = 0,0167 mM) (●) Pd NPs 1; (□) Pd NPs 2. 91

Figura 44. Energia e entalpia livre de ativação em função da variação de entropia de ativação, que apresenta perfil típico de

reação de compensação térmica para a redução do 4-nitrofenol utilizando diferentes sistemas de paládio como catalisadores a partir dos dados da Tabela 7: (■) ΔH^\ddagger e (Δ) ΔG^\ddagger	93
--	----

TABELAS

Tabela 1. Classificação e exemplos de surfactantes.	34
Tabela 2. Propriedades dos surfactantes ImS3-n.....	74
Tabela 3. Valores obtidos para os parâmetros da equação de Klevens .	75
Tabela 4. Quantificação de paládio presente nas soluções de nanopartículas por EDXRF e FAAS.	83
Tabela 5. Constantes de velocidade da reação de redução do 4-nitrofenol normalizada em relação a área superficial das nanopartículas.	91
Tabela 6. Parâmetros termodinâmicos obtidos experimentalmente para a reação de redução do 4-nitrofenol catalisada por paládio.....	92
Tabela 7. Redução de compostos nitro aromáticos monosubstituídos catalisada por nanopartículas de paládio ^a	94
Tabela 8. Redução de compostos nitro aromáticos halo-substituídos catalisada por nanopartículas de paládio ^a	95
Tabela 9. Redução de compostos nitro aromáticos com substituintes passíveis de redução catalisada por nanopartículas de paládio ^a	96
Tabela 10. Redução de compostos nitro aromáticos por H ₂ utilizando como catalisador Pd NPs 2 ^a	96

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

<i>A</i>	Constante de Klevens dependente da cabeça polar e do contra-íon para uma série homóloga de surfactantes
<i>A</i>	Termo de Arrhenius
<i>AOT</i>	Bis-(2-etilexil)sulfosuccinato de sódio
<i>B</i>	Constante de Klevens para uma série homóloga de surfactantes
<i>Brij-30</i>	Éter dodecil-(4)-polioxietilênico
<i>c₁</i>	Concentração de <i>p</i> -nitrofenol
<i>cmc</i>	Concentração micelar crítica
<i>CTABr</i>	Brometo de cetiltrimetilamônio
<i>DFT</i>	Teoria de funcional de densidade
<i>E_a</i>	Energia de ativação
<i>EDXRF</i>	Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva
<i>ESI-MS</i>	Espectrometria de massas com injeção por electrospray
<i>ESI-MS/MS</i>	Espectrometria de massas sequencial com injeção por electrospray
<i>ESI(-)-MS</i>	Espectrometria de massas com injeção por electrospray em modo negativo
<i>ESI(+)-MS</i>	Espectrometria de massas com injeção por electrospray em modo positivo
<i>FAAS</i>	Espectrometria de absorção atômica com atomização por chama
<i>GC</i>	Cromatografia gasosa
<i>GC-MS</i>	Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas
<i>h</i>	Constante de Planck
<i>HPC</i>	<i>n</i> -Hexadecilfosforilcolina
<i>ImS3-n</i>	3-(1-alkil-imidazólio-3-il)-1-propanosulfonato
<i>ImS3-10</i>	3-(1-decil-imidazólio-3-il)-1-propanosulfonato
<i>ImS3-12</i>	3-(1-dodecil-imidazólio-3-il)-1-propanosulfonato
<i>ImS3-14</i>	3-(1-tetradecil-imidazólio-3-il)-1-propanosulfonato
<i>ImS3-16</i>	3-(1-hexadecil-imidazólio-3-il)-1-propanosulfonato
<i>k</i>	Constante de velocidade

k_l	Constante de velocidade normalizada para a área superficial do catalisador
k_{app}	Constante de velocidade aparente
k_b	Constante de Boltzmann
$\ln(A/A_0)$	Logaritmo natural da razão entre absorbância no tempo t e absorbância inicial
L_{eff}	Comprimento efetivo do capilar
m/z	Relação massa/carga
MS	Espectrometria de massas
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
N	Número de átomos
N_{ag}	Número de agregação
n_C	Número de átomo de carbono da cadeia alquílica dos surfactantes
$n_{catalisador}$	Número de mols do catalisador
$n_{produto}$	Número de mols do produto
PCM	Modelo do contínuo polarizável
$Pd\ NPs\ 1$	Nanopartículas de paládio sintetizadas em $w_0\ 4,8$
$Pd\ NPs\ 2$	Nanopartículas de paládio sintetizadas em $w_0\ 14,7$
pH	Potencial hidrogeniônico ($pH = -\log [H^+]$)
R	Constante universal dos gases perfeitos
R_m	Raio de uma micela dipolar iônica
RMN	Ressonância magnética nuclear
S	Área superficial do catalisador
$SB3-12$	<i>N</i> -dodecil- <i>N,N</i> -dimetilamônio-1-propanosulfonato
$SB3-14$	<i>N</i> -tetradecil- <i>N,N</i> -dimetilamônio-1-propanosulfonato
SDS	Dodecilsulfato de sódio
SMD	Modelo de solvatação
t	Tempo
T	Temperatura
t_0	Período de indução
t_{app}	Tempo de migração da micela
t_{eo}	Tempo de migração do fluxo eletroosmótico
TOF	<i>Turn Over Frequency</i>
TON	<i>Turn Over Number</i>

<i>Tween 80</i>	Monooleato de polioxietilenossorbitano
w_0	Moléculas de água por moléculas de surfactante
<i>UV-Vis</i>	Espectroscopia no ultravioleta-visível
ΔG^\ddagger	Energia livre de ativação
ΔH^\ddagger	Entalpia de ativação
ΔS^\ddagger	Entropia de ativação
ζ_m	Potencial zeta micelar
ϵ_0	Permissividade do vácuo
ϵ	Permissividade do solvente
κ	Parâmetro de blindagem de Debye-Huckel

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	33
1.1 Surfactantes e micelas	33
1.1.1 Surfactantes dipolares iônicos e a formação de micelas normais	35
1.1.2 Micelas reversas	37
1.1.3 Micelas e Microemulsões	39
1.2 Nanopartículas Metálicas	39
1.2.1 Estabilidade de Nanopartículas metálicas.....	42
1.2.2 Nanopartículas metálicas estabilizadas por surfactantes	45
1.2.2.1 Síntese de nanopartículas em micelas normais	45
1.2.2.2 Síntese de nanopartículas em micelas reversas	46
1.2.3 Nanopartículas metálicas e catálise	49
1.2.3.1 Sistemas nanoparticulados e a fronteira entre catálise homogênea e heterogênea.....	49
1.2.3.2 Nanopartículas metálicas na catálise de reações orgânicas..	50
1.2.3.3 Eficiência e atividade catalítica.....	52
1.2.4 Reações de redução do grupo $-NO_2$	53
1.2.4.1 Redução de nitro aromáticos catalisada por nanopartículas metálicas	55
2 OBJETIVOS	59
2.1 Objetivos	59
2.2 Estratégias utilizadas	59
3 MATERIAIS E MÉTODOS	61
3.1 Equipamentos	61

3.2 Reagentes	63
3.3 Síntese dos surfactantes ImS3-n.....	65
3.4 Formação de micelas dos surfactantes ims3-n	66
3.4.1 Eletroforese capilar.....	66
3.4.2 Solubilidade de soluções salinas em micelas reversas	67
3.4.3 Absorção no infravermelho.....	67
3.5 Nanopartículas de paládio estabilizadas por surfactantes dipolares iônicos	67
3.5.1 Nanopartículas de paládio em micelas reversas	67
3.5.2 Remoção do clorofórmio e solubilização das nanopartículas sintetizadas em micelas reversas em soluções aquosas.....	68
3.5.3 Caracterização das Nanopartículas por MET	68
3.5.4 Quantificação do paládio presente nas soluções de nanopartículas.....	68
3.6 Avaliação do perfil cinético da redução do 4-nitrofenol.....	69
3.6.1 Obtenção do perfil de velocidade.....	69
3.6.2 Obtenção dos parâmetros termodinâmicos.....	70
3.6.3 Espectrometria de massas (ESI-MS/MS) da reação de redução do 4-nitrofenol	70
3.7 Reações de redução de nitro aromáticos	71
3.7.1 Procedimento geral para a redução de nitro aromáticos com NaBH ₄	71
3.7.2 Procedimento geral para a redução de nitroaromáticos com H ₂	71
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
4.1 A formação de micelas dos surfactantes ims3-n	73
4.1.1 Formação de micelas normais	73
4.1.2 Formação de micelas reversas	77
4.2 Nanopartículas de paládio	81

4.3 Redução do 4-nitrofenol catalisada por nanopartículas de paládio.....	84
4.3.1 Obtenção dos perfis de velocidade e da constante de reação k_I	84
4.3.2 Detecção de intermediários da reação do 4-nitrofenol por espectrometria de massas.....	86
4.3.3 Estudo cinético da reação de redução do 4-nitrofenol.....	89
4.3.4 Obtenção dos parâmetros termodinâmicos para a reação de redução do 4-nitrofenol.	91
4.4 Redução de Compostos nitro aromáticos	93
5 CONCLUSÃO	99
6 PERSPECTIVAS	101
7 REFERÊNCIAS	103
APÊNDICE I – RMN ^1H do surfactante ImS3-10	121
APÊNDICE II – RMN ^1H do surfactante ImS3-12	122
APÊNDICE III – RMN ^1H do surfactante ImS3-14.....	123
APÊNDICE IV – RMN ^1H do surfactante ImS3-16.....	124
APÊNDICE V – Espectro de massas (ESI-MS) em modo negativo retirado de alíquota da reação na presença de Pd NPs 2.....	125
APÊNDICE VI – Espectro de massas (ESI-MS) em modo positivo retirado de alíquota da reação na presença de Pd NPs 2.....	126
APÊNDICE VII – Espectro de massas sequencial (ESI-MS/MS) em modo negativo do intermediário m/z 138 na presença de Pd NPs 2	127
APÊNDICE VIII – Espectro de massas sequencial (ESI-MS/MS) em modo positivo do intermediário m/z 125 na presença de Pd NPs 2	128
APÊNDICE IX – Espectro de massas sequencial (ESI-MS/MS) em modo positivo do intermediário m/z 107 na presença de Pd NPs 2..	129
APÊNDICE X – Tempos de retenção dos compostos nitro aromáticos.....	130

APÊNDICE XI – Metodologia para a síntese de nanopartículas de paládio em água.....	131
APÊNDICE XII – Redução de compostos nitro aromáticos monosubstituídos catalisada por nanopartículas de paládio sintetizadas em água.....	132
APÊNDICE XIII – Redução de compostos nitro aromáticos halo-substituídos catalisada por nanopartículas de paládio sintetizadas em água	133
APÊNDICE XIV – Redução de compostos nitro aromáticos com substituintes passíveis de redução catalisada por nanopartículas de paládio sintetizadas em água	134
APÊNDICE XV. Publicações no período de março de 2012 à fevereiro de 2016.....	135

JUSTIFICATIVA

Os surfactantes podem ser classificados em basicamente quatro classes de acordo com as características da cabeça polar: aniônicos, catiônicos, não-iônicos e dipolares iônicos. No entanto, estes últimos são muito menos estudados do que os mencionados anteriormente apesar de serem ideais ao uso na indústria de cuidados pessoais pois são mais suaves no contato com a pele. Além disso, os surfactantes dipolares iônicos, como as fosfatidilcolinas, são constituintes das estruturas celulares e fazem parte de membranas biológicas. Dessa forma, torna-se importante entender e investigar as propriedades físico-químicas relacionadas a formação de micelas em meio aquoso e orgânico dessa classe de surfactantes e também a interação destes sistemas com os íons presentes. Ademais, surfactantes são amplamente utilizados na estabilização de nanopartículas metálicas em solução, tornando-se de fundamental importância o estudo do comportamento desses em diferentes ambientes.

A preparação de nanopartículas metálicas é uma área de pesquisa que apresentou grandes avanços nas últimas décadas, além de ser uma área importante para o avanço de diversos campos da ciência básica e aplicada. A sua importância deriva, principalmente, da alta área superficial que estas apresentam e que está diretamente relacionada à sua atividade catalítica. No entanto, essas estruturas não são estáveis em solução devido à sua alta energia superficial, sendo necessária a utilização de agentes estabilizantes para que não ocorra a agregação das partículas. Geralmente os agentes estabilizantes utilizados são materiais orgânicos que além de estabilizarem as partículas, podem alterar as características físico-químicas desses materiais, como sua dispersibilidade em diferentes meios, atividade catalítica e a seletividade do material nanoparticulado. Comumente são utilizados como estabilizantes na preparação de nanopartículas metálicas polímeros, dendrímeros, ânions, líquidos iônicos e surfactantes. Dentre os surfactantes empregados, poucos trabalhos envolvem os dipolares iônicos, sendo que a maioria envolvem as sulfobetáinas.

A partir dos trabalhos desenvolvidos por Souza e *col.* (2012) utilizando um surfactante dipolar iônico na estabilização de nanopartículas em água que apresentavam excelentes atividades catalíticas nas reações de hidrogenação do ciclohexeno e biodiesel (ésteres metílicos de ácidos graxos de soja), surgiu o interesse de avaliar

a estabilidade de nanopartículas de paládio sintetizadas em meio orgânico e estabilizadas por micelas reversas de um surfactante dipolar iônico. Além da estabilidade das nanopartículas, surgiu o interesse de avaliar a atividade catalítica destas frente a reações de redução de grupos nitro de compostos nitro aromáticos, uma classe de contaminantes ambientais de difícil degradação.

1 INTRODUÇÃO

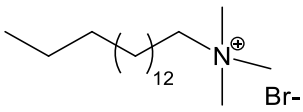
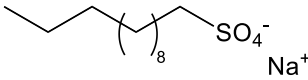
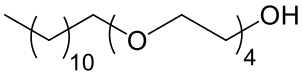
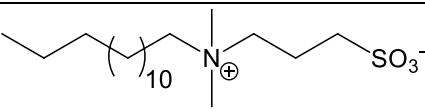
1.1 SURFACTANTES E MICELAS

Os surfactantes apresentam uma elevada versatilidade e uma vasta gama de aplicações. Podem ser encontrados nas indústrias de produtos alimentícios, agroquímicos, farmacêuticos, higiene pessoal e de lavanderia, petrolífera, minérios etc. São encontrados em aditivos para combustíveis e lubrificantes, tintas, revestimentos e adesivos, filmes fotográficos, sistemas biológicos, em aplicações médicas, em técnicas de remediação do solo, entre outros (SCHRAMM, 2000; KANICKY, 2001; NITSCHKE, PASTORE, 2002; MYERS, 2006; TADROS, 2008). Esta versatilidade de aplicações deve-se a capacidade destas moléculas alterarem as propriedades das superfícies devido à sua natureza anfifílica: a presença de um grupo polar e uma cauda apolar. A cabeça polar pode ser constituída por grupos iônicos ou não-iônicos polares, enquanto que a cauda é formada por cadeias metilênicas longas. De acordo com a cabeça polar do surfactante, este pode ser classificado como catiônico, aniônico, não-iônico e dipolar iônico (também conhecidos como *zwitteriônicos*). Alguns exemplos estão apresentados na Tabela 1.

Os surfactantes aniônicos são os mais utilizados pela indústria em geral, pois nessa classe se encontram os surfactantes presentes nos sabões, sabonetes, shampoos e detergentes. Os surfactantes aniônicos mais comuns possuem carboxilatos, sulfatos, sulfonatos ou fosfatos como grupo polar e os contraíons mais comuns são sódio e potássio. No caso dos surfactantes catiônicos, a carga positiva deve-se a um átomo de nitrogênio quaternário; sais de amônio quaternário mantêm-se protonados em toda escala de pH enquanto que grupos à base de aminas somente podem ser usados em pH baixos nos quais o nitrogênio esteja protonado. Esses surfactantes apresentam alta capacidade de aderirem às superfícies sólidas, sendo utilizados como aditivos de lubrificantes, amaciantes e anticorrosivos e apresentam alta toxicidade aquática (NALECZ-JAWECKI et al., 2003; HRENOVIC, IVANKOVIC, 2007; MEHTA, 2010; TADROS, 2014). Cadeias polioxietilênicas compõem a parte hidrofílica de surfactantes não-iônicos e estes ocupam o segundo lugar no mercado mundial de surfactantes. Nos surfactantes dipolares iônicos, a carga positiva deve-se a um átomo de nitrogênio quaternário e a carga negativa é formada por grupos carboxilatos, sulfonatos ou

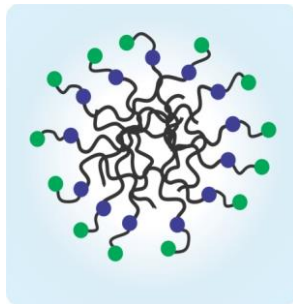
fosfatos. Esses surfactantes são os menos utilizados por causa de seu alto custo de produção (MEHTA, 2010; DALTIM, 2012; TADROS, 2014).

Tabela 1. Classificação e exemplos de surfactantes.

Classificação	Surfactante
Catiônico	 Brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr)
Aniônico	 Dodecilsulfato de sódio (SDS)
Não-iônico	 Éter dodecil-(4)-polioxietilênico (Brij-30)
Dipolar iônico	 <i>N</i> -tetradecil- <i>N,N</i> -dimetilamônio-1-propanosulfonato (SB3-14)

O aumento da concentração de surfactante em uma solução aquosa favorece a formação de agregados – micelas – que diminuem a energia livre do sistema devido à desidratação das cadeias hidrocarbônicas. Nesses agregados, as moléculas de surfactante orientam-se de forma que a cauda apolar hidrofóbica concentre-se no interior da micela e a cabeça polar permaneça em contato com a água (Figura 1) (TANFORD, 1974; MANIASSO, 2001; DALTIM, 2012).

Figura 1. Estrutura de uma micela dipolar iônica, em que os círculos coloridos representam as diferentes cargas existentes na cabeça polar.



É necessária uma concentração mínima de surfactante para que ocorra a formação de micelas, a qual é denominada de *concentração micelar crítica* (*cmc*). Nesta faixa de concentração podem ser observadas variações bruscas nas propriedades físico-químicas da solução em função da concentração do surfactante como condutividade e tensão superficial (MANIASSO, 2001). A *cmc* é altamente dependente da estrutura presente na cabeça polar: surfactantes dipolares iônicos e neutros possuem tipicamente valores de *cmc* menores que anfifílicos iônicos similares, devido à ausência de repulsão eletrostática formal entre os grupos polares (EVANS, NINHAM, 1986; EVANS, 1988).

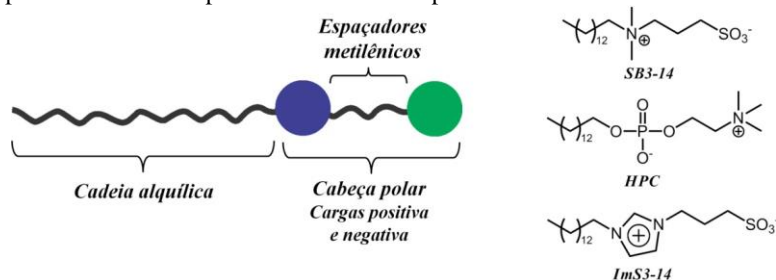
A geometria e o tamanho das micelas são dependentes do *número de agregação micelar* (N_{ag}). Em solução aquosa, agregados esféricos de surfactantes com uma única cauda são formados quando o N_{ag} está entre 50 e 100 monômeros.

1.1.1 Surfactantes dipolares iônicos e a formação de micelas normais

Antes da década de 1960, foram desenvolvidos diversos métodos de síntese de surfactantes dipolares iônicos, porém os estudos das propriedades micelares não seguiram o mesmo ritmo. Somente a partir da década de 1960 com os estudos conduzidos por Nakagawa e Tori (TORI, NAKAGAWA, 1963a; TORI, NAKAGAWA, 1963b; TORI, NAKAGAWA, 1963c; TORI, NAKAGAWA, 1963d; TORI *et al.*, 1963) e Herrmann (1966) foi possível concluir que a *cmc* dos surfactantes dipolares iônicos situa-se entre os iônicos e os não-iônicos. Também foi observado que a variação das diferentes partes da molécula de surfactante (Figura 2) afeta a *cmc*, o N_{ag} e o peso molecular micelar. Por exemplo, a alteração do grupo carregado negativamente na molécula diminui a *cmc* do surfactante na seguinte ordem: $\text{COO}^- > \text{SO}_3^- > \text{OSO}_3^-$, provavelmente devido às diferenças de solvatação. Outros estudos

também revelaram que o número de espaçadores metilênicos entre os grupos carregados também afeta a *cmc* (CHEVALIER, *et al.*, 1991; DRINKEL, *et al.*, 2013).

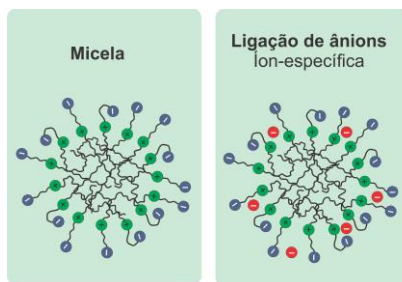
Figura 2. Esquema representativo de uma molécula de surfactante dipolar iônico e exemplos de surfactantes dipolares iônicos.



Micelas dipolares iônicas não apresentam carga formal, embora possuam grupos positivamente e negativamente carregados em uma mesma molécula. No entanto, micelas de surfactantes como SB3-14 (MARTE *et al.*, 2007; PRIEBE *et al.*, 2008), ImS3-14 (TONDO *et al.*, 2010; SOUZA *et al.*, 2015) e HPC (PRIEBE *et al.*, 2010; (SOUZA, SOUZA *et al.*, 2015) (Figura 2) são capazes de atrair íons presentes na solução, preferencialmente ânions, tornando-se moderadamente aniônicos e dando-lhes potenciais eletrostáticos negativos (BAPTISTA *et al.*, 1992; KAMENKA *et al.*, 1995; CHEVALIER *et al.*, 1996) (Figura 3). Essa característica é independente da posição das cargas positivas e negativas na molécula. A ligação de ânions segue a série de Hofmeister, com íons de baixa densidade de carga interagindo mais fortemente com a micela que íons pequenos e fortemente hidratados.

Micelas dipolares iônicas atuam como microreatores concentrando os reagentes e aumentando a velocidade das reações envolvendo reagentes aniônicos devido às interações eletrostáticas e hidrofóbicas: reagentes hidrofóbicos são mais solúveis no interior da micela, devido à baixa polaridade deste sendo, então, facilmente incorporados (BUNTON *et al.*, 1991; DRINKEL *et al.*, 20013).

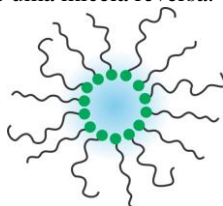
Figura 3. Ligação de ânions às micelas dipolares iônicas.



1.1.2 Micelas reversas

Micelas reversas são agregados formados em solventes orgânicos apolares na presença de pequenas quantidades de água. Estes agregados possuem as cadeias carbônicas em contato com o solvente orgânico apolar e a cabeça polar voltada para o interior do agregado em contato com a água (Figura 4) (QI, 2006). A presença de pequenas quantidades de água é um pré-requisito para a formação de micelas reversas, pois as interações entre a água e cabeça polar do surfactante favorecem a formação das micelas através da formação de ligações de hidrogênio (SILBER *et al.*, 1999). Estas soluções são termodinamicamente estáveis, transparentes e isotrópicas (LEMYRE *et al.*, 2010).

Figura 4. Estrutura de uma micela reversa.



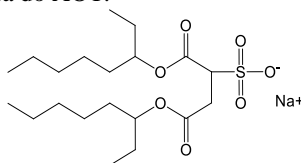
As propriedades relativas a forma e tamanho dos agregados micelares em solventes apolares são dependentes da concentração de água solubilizada no interior das micelas reversas, ou mais precisamente, da relação (ONORI, SANTUCCI, 1993; QI, 2006)

$$w_0 = \frac{[H_2O]}{[Surfactante]} \quad (1)$$

Essa relação corresponde ao número de moléculas de água por moléculas de surfactante presente no meio. A quantidade de água que pode ser solubilizada é influenciada pela estrutura do surfactante, a

natureza do solvente, a presença de co-surfactantes e de sais dissolvidos (DE, MAITRA, 1995). O surfactante mais utilizado em sistemas envolvendo micelas reversas é o aniônico AOT, bis-(2-etilhexil)sulfosuccinato de sódio (Figura 5) pois ele é capaz de formar micelas reversas sem a necessidade da adição de um co-surfactante.

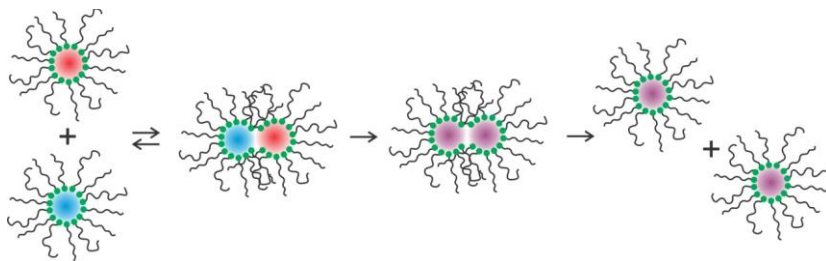
Figura 5. Estrutura do AOT.



As propriedades da água em micelas reversas são fortemente dependentes da proporção água/surfactante (w_0). Em valores baixos de w_0 , estas moléculas interagem principalmente com a cabeça polar do surfactante e com os contraíons (ou sais adicionados), apresentando estrutura tridimensional similar à da água presente nos sais hidratados ou próximo a interface de membranas biológicas. Com o aumento do w_0 , as cabeças polares do surfactante hidratam-se completamente e as moléculas de água adicionais se reorganizam e restabelecem a estrutura tridimensional conhecida da água “*bulk*” (ONORI, SANTUCCI, 1993; SILBER *et al.*, 1999). Assim, a água presente nas micelas reversas terá propriedades que vão desde as esperadas para água “*bulk*” (em altos w_0) até moléculas de água com mobilidade rotacional e translacional restrita, alta viscosidade, baixa polaridade, com menos ligações de hidrogênio e baixa constante dielétrica (em baixos w_0) (SOUZA *et al.*, 2015).

As micelas reversas não são estruturas rígidas: elas trocam seu conteúdo muito rapidamente (BRU *et al.*, 1995). O mecanismo de troca mais aceito passa pela formação de um dímero micelar, resultante das forças atrativas entre as micelas reversas, que provocam a fusão das camadas de surfactante de duas micelas ocorrendo o processo de troca do conteúdo micelar (Figura 6). Após a troca de conteúdo, duas novas micelas são formadas a partir do dímero (BRU *et al.*, 1995; CAPEK, 2004).

Figura 6. Representação esquemática do processo de troca de conteúdo intermicelar.



1.1.3 Micelas e Microemulsões

Uma microemulsão é um sistema contendo dois líquidos imiscíveis (água e óleo) e estabilizados por uma camada de surfactante, sendo uma solução isotrópica, transparente e termodinamicamente estável. Em alguns aspectos, as microemulsões podem ser consideradas como versões em pequena escala das emulsões, ou seja, dispersões contendo gotículas de óleo-em-água ou de água-em-óleo, com diâmetros na ordem de 5-50 nm (CHEVALIER, ZEMB, 1990; LANGEVIN, 1992).

Micela normal é o agregado mais simples possível, sendo constituída apenas de um surfactante geralmente disperso em água. As micelas normais podem evoluir para microemulsões óleo-em-água através da adição de óleo ao sistema (CHEVALIER, ZEMB, 1990).

Nas micelas reversas, a água adicionada ao sistema está completamente envolvida na hidratação da cabeça polar do surfactante, em torno de w_0 12-14. Enquanto que nas microemulsões água-em-óleo há mais água que o necessário à hidratação das cabeças polares e ocorre a formação de um *core* aquoso (EL SEOUD, NOVAKI, 1998; QI, 2006).

1.2 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

A despeito do entendimento do mundo “*nano*” ter se desenvolvimento somente a partir do fim do século XX, materiais nanoparticulados são utilizados desde a antiguidade. Um dos exemplos mais antigos do emprego das nanopartículas é o cálice de Licurgo (Figura 7.A), que é um artefato feito pelos romanos durante o século IV a.C.: é uma peça de vidro recoberta por nanopartículas de prata e ouro

que, quando iluminada do exterior apresenta coloração verde enquanto que quando iluminado por dentro, o cálice torna-se vermelho (FREESTONE *et al.*, 2007). Outro exemplo, são os vitrais da Catedral de Notre Dame na França (Figura 7.B) que devem suas cores a nanopartículas de ouro, prata e cobre depositadas sobre a superfície do vidro.

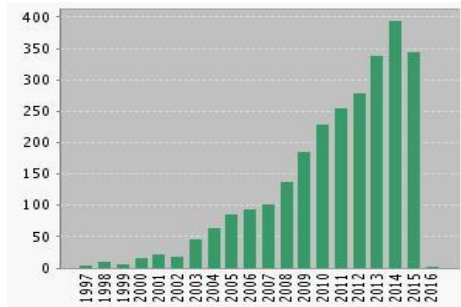
Figura 7. A) Cálice de Licurgo. B) Rosácea da Catedral de Notre Dame.



No entanto, somente em 1857 foi relatado o primeiro processo de síntese de nanopartículas: Faraday descreveu a síntese de nanopartículas de ouro baseada na redução dos íons tetracloroaurato em meio básico. A partir deste trabalho, vários outros foram desenvolvidos envolvendo a síntese e modificação de nanopartículas de ouro.

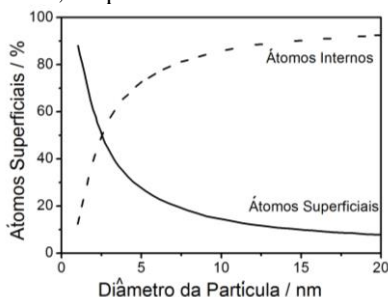
Uma das principais motivações da pesquisa de novos sistemas nanoestruturados deve-se ao fato de que as propriedades mecânica, óptica, elétrica, magnética, térmica, biomédicas desses materiais são em grande parte dependente do tamanho, forma, composição e arquitetura das nanopartículas (QI, 2006). Nos últimos anos tem se desenvolvido inúmeras pesquisas relacionadas aos diferentes métodos de síntese, caracterização e aplicações de nanopartículas metálicas; exemplo é o salto ocorrido no desenvolvimento de nanoestruturas de paládio a partir do ano 2003 (Figura 8).

Figura 8. Número de trabalhos científicos publicados com os termos “*palladium and nanoparticle*”. Busca no portal *Web of Science* realizada em 11 de dezembro de 2015.



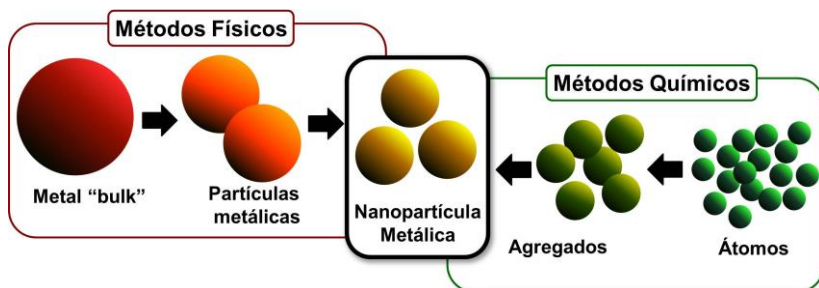
A principal característica das nanopartículas é sua alta relação área superficial/volume (ASTRUC *et al.*, 2005; GOESMANN, FELDMANN, 2010; KRAYNOV, 2011). Com a diminuição do tamanho da partícula ocorre um aumento do número de átomos superficiais, como pode ser observado na Figura 9. Os átomos presentes na superfície possuem menos átomos vizinhos, implicando num menor número de coordenação, tornando esses mais suscetíveis a formar ligações, estando diretamente relacionados à atividade catalítica das nanopartículas.

Figura 9. Fração de átomos superficiais e internos em função do diâmetro da nanopartícula, adaptado de Goesmann e Feldmann, 2010 .



Nanopartículas metálicas podem ser obtidas através de métodos físicos (*top down*) e métodos químicos (*bottom up*) (HULTEEN *et al.*, 1999; GIRARD, DUJARDIN, 2006) (Figura 10).

Figura 10. Representação pictórica dos métodos físicos e químicos de síntese de nanopartículas metálicas.



Nos métodos físicos parte-se do material em escala macrométrica e através da retirada de partículas do metal atinge-se a escala nanométrica (GIRARD, DUJARDIN, 2006), fazendo-se uso de técnicas de litografia (HULTEEN *et al.*, 1999; GLANGCHAI *et al.*, 2008), bombardeamento por íons (PASZTI *et al.*, 2003), ultrassom (LIN *et al.*, 2012) e até mesmo, moagem (ARBANI *et al.*, 2011). A vantagem deste método é a possibilidade trabalhar com quantidades maiores de material, porém, torna-se mais difícil o controle das características das nanopartículas.

No método químico utiliza-se um precursor metálico que passa por um processo de redução ou decomposição e, posteriormente, pela nucleação e crescimento (BURDA *et al.*, 2005). Existem diversos processos de síntese de nanopartículas via método químico como deposição de vapor metálico (ROSSIGNOL *et al.*, 2005), deposição e autoarranjo em superfície (PADOVANI *et al.*, 1999) e redução do precursor metálico em solução (PACHON, ROTHENBERG, 2008; SANCHEZ-DOMINGUEZ *et al.*, 2012). Através do método químico é possível obter maior controle do tamanho e forma da nanopartícula, porém obtêm-se menores quantidades de material.

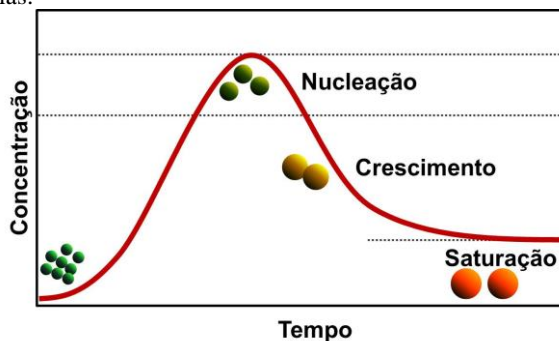
O método de redução do precursor metálico em solução é a metodologia de síntese de nanopartículas mais explorada (CUSHING *et al.*, 2004). Através dessa metodologia é possível produzir uma grande variedade de nanopartículas metálicas e até nanopartículas compostas por mais de um elemento – (nanopartículas bimetálicas) (HOU *et al.*, 2008).

1.2.1 Estabilidade de Nanopartículas metálicas

A formação de nanopartículas pode ser explicada com o modelo de LaMer e Dinegar (LAMER, DINEGAR, 1950; GOESMANN, FELDMANN, 2010; TOVSTUN, RAZUMOV, 2011) (Figura 11). A

primeira etapa é a decomposição do precursor metálico e aglomeração dos átomos metálicos formando os núcleos que definirão a estrutura da nanopartícula. O processo de nucleação é endotérmico, pois envolve a quebra de ligações do precursor metálico, a dessolvatação dos átomos e a transposição da tensão superficial do solvente. Os núcleos gerados passam por uma etapa de crescimento onde outros átomos metálicos ou núcleos menores são adicionados a nanopartícula. Quando as nanopartículas não apresentam nenhum tipo de estabilização ocorre um processo chamado de amadurecimento de Ostwald, onde nanopartículas menores fundem-se a nanopartículas maiores formando uma partícula de dimensões não-nanométricas. Isto ocorre devido às nanopartículas de metais de transição serem estáveis apenas cineticamente, sendo o *bulk* metálico a forma termodinamicamente estável. Como a tendência é alcançar o menor estado de energia, as nanopartículas se agregam até a forma de *bulk* metálico (ROBB, PRIVMAN, 2008; GOESMANN, FELDMANN, 2010).

Figura 11. Modelo de La Mer e Dinegar para a formação de nanopartículas.

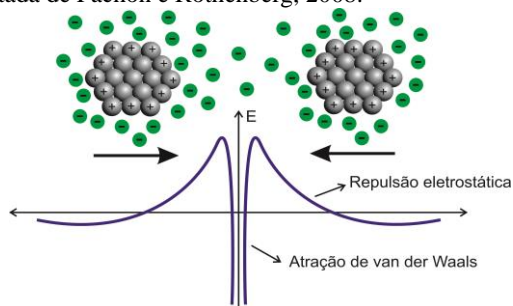


Para evitar a agregação das nanopartículas pode-se recobrir a superfície com uma camada orgânica ou inorgânica que dificulte a agregação das mesmas. Há três tipos básicos de estabilização de nanopartículas: eletrostática, estérica e eletroestérica (WIDEGREN, FINKE, 2003; PACHON, ROTHENBERG, 2008).

A *estabilização eletrostática* é alcançada através da coordenação de espécies aniônicas como haletos, carboxilatos e polioxoânions, que adsorvem sobre a superfície metálica, juntamente com seus contraíons, gerando uma dupla camada elétrica (Figura 12). A origem da

estabilização eletrostática é a força repulsiva entre as nanopartículas quando estas são envolvidas por uma dupla camada elétrica. Esta repulsão decai com o distanciamento das nanopartículas, como está mostrado na Figura 12 (BONNEMANN, RICHARDS, 2001; PACHON, ROTHENBERG, 2008; KRAYNOV, 2011).

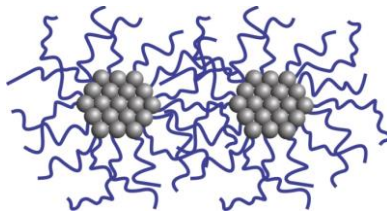
Figura 12. Esquema representativo da estabilização eletrostática de nanopartículas metálicas onde as forças de repulsão sobrepõem-se as forças atrativas, adaptada de Pachon e Rothenberg, 2008.



Um dos primeiros trabalhos envolvendo a estabilização por efeito eletrostático foi publicado por Turkevich *et al.* em 1951 e descreve a síntese de nanopartículas de ouro recobertas por íons citrato e cloreto e contraíons presentes no meio (TURKEVICH, 1951).

A *estabilização estérica* é alcançada através da adsorção de moléculas de maior tamanho como polímeros (ASTRUC *et al.*, 2005; OTT *et al.*, 2006), dendrímeros (CROOKS *et al.*, 2001; ASTRUC *et al.*, 2005) e surfactantes não carregados (SANCHEZ-DOMINGUEZ *et al.*, 2009) sobre a superfície metálica. A camada protetora que é formada impede a aproximação das nanopartículas através de efeitos estéricos (Figura 13), que restringe a aproximação das nanopartículas. Outro efeito observado está relacionado com o aumento da concentração da macromolécula adsorvida provocado pela interpenetração das cadeias alquílicas. Como resultado, aumenta a repulsão osmótica entre as nanopartículas, favorecendo a diluição e afastamento das nanopartículas causada pelo solvente (BONNEMANN, RICHARDS, 2001; PACHON, ROTHENBERG, 2008; KRAYNOV, 2011).

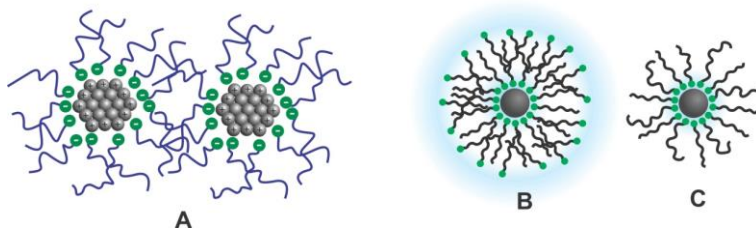
Figura 13. Estabilização estérica de nanopartículas metálicas por polímeros, adaptada de Pachon e Rothenberg, 2008.



A estabilização eletrostática é mais utilizada em meios aquosos enquanto que a estabilização estérica pode ser utilizada tanto em meio aquoso quanto orgânico. Nesse caso, a estabilização da nanopartícula será influenciada pela macromolécula adsorvida e pelo solvente utilizado. Além disso, o uso de macromoléculas na estabilização de nanopartículas pode aumentar a solubilidade bem como atuar como protetor contra oxidação.

A *estabilização eletroestérica* combina os efeitos eletrostáticos e estéricos e é alcançada através do uso de surfactantes iônicos, onde a cabeça polar carregada promove a formação da dupla camada elétrica enquanto que a cauda lipofílica promove a estabilização estérica (PACHON, ROTHENBERG, 2008) (Figura 14.A). Exemplos de estabilização eletroestérica são as micelas normais (solução aquosa) e as micelas reversas (solventes apolares) – Figura 14.B e 14.C. A estabilização eletroestérica também pode ser alcançada utilizando-se líquidos iônicos (KRAYNOV, 2011).

Figura 14. A) Estabilização eletroestérica de nanopartículas metálicas através da formação de B) dupla camada elétrica em solução aquosa e C) micela reversa.



1.2.2 Nanopartículas metálicas estabilizadas por surfactantes

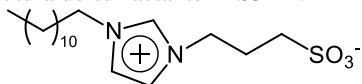
1.2.2.1 Síntese de nanopartículas em micelas normais

As nanopartículas sintetizadas em micelas normais são formadas, basicamente, a partir da redução de uma suspensão aquosa contendo o metal precursor através da utilização de NaBH_4 , H_2 , ácido L-ascórbico,

ácido cítrico e alcoóis como agentes redutores (CUSHING *et al.*, 2004). Na estabilização de nanopartículas podem ser utilizados surfactantes aniônicos (SDS (BHUI *et al.*, 2009), ácidos carboxílicos de cadeia longa (WU *et al.*, 2004)), catiônicos (CTABr (WU *et al.*, 2004)), neutros (Tween 80 (ZHAO *et al.*, 2010) e dipolares iônicos (ImS3-12 (SOUZA *et al.*, 2012))). Dessa forma, há uma grande variedade de nanopartículas que podem ser sintetizadas, com diferentes formas, tamanhos e propriedades físicas.

A solubilização de nanopartículas metálicas em água pode ser explicada através da formação de uma bicamada de surfactante: uma camada de surfactante recobre a superfície metálica enquanto a outra se mantém em contato com a água (Figura 14.B) tornando a nanopartícula solúvel em meio aquoso (BONNEMANN, RICHARDS, 2001). Este tipo de estabilização foi observada com carboxibetaínas (BONNEMANN, RICHARDS, 2001), fosfatidilcolina (MACKIEWICZ *et al.*, 2008) e, mais recentemente, em sistemas utilizando o surfactante dipolar iônico ImS3-12 (Figura 15) (SOUZA *et al.*, 2012).

Figura 15. Estrutura do surfactante ImS3-12.



Poucos estudos envolvem a estabilização de nanopartículas por surfactantes dipolares iônicos. Um dos primeiros estudos foi publicado por Reetz e Helbig (1994) e relatava a síntese de nanopartículas de paládio estabilizadas pelo surfactante SB3-12. No ano seguinte, Bonneman patenteou o emprego de sulfobetaínas na síntese de uma série de nanopartículas e ligas metálicas em água.

Recentemente, Souza *e col.* (2012) descreveram a síntese de nanopartículas metálicas utilizando como estabilizante um surfactante dipolar iônico contendo um anel imidazólio – ImS3-12 (Figura 14). As nanopartículas sintetizadas apresentavam distribuição de tamanho uniforme, com alta estabilidade (sem indícios de precipitação após um ano). Foi observada a formação de uma dupla camada de surfactante auxiliando na solubilização das nanopartículas em meio aquoso.

1.2.2.2 Síntese de nanopartículas em micelas reversas

As primeiras sínteses de nanopartículas em micelas reversas foram propostas na década de 1970 por Frieberg e Gault. Em 1981, Boutonnet, e colaboradores depositaram a primeira patente de síntese de

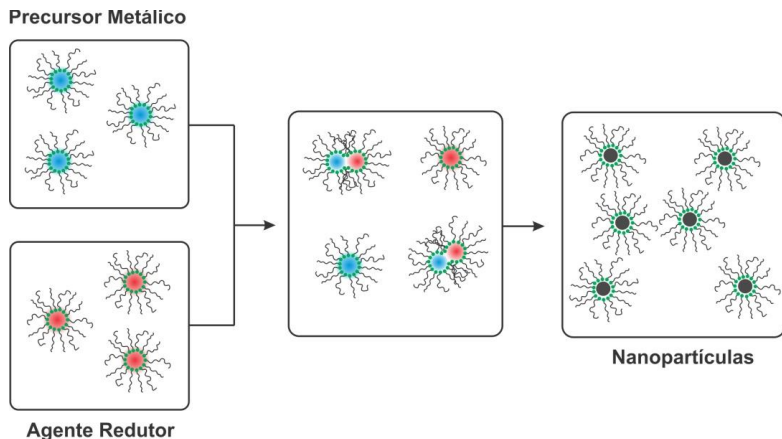
nanopartículas em micelas reversas e em 1982 publicaram um artigo descrevendo detalhadamente este processo. Neste trabalho, foi descrito o processo de síntese de nanopartículas de Pt, Pd, Rh e Ir através da redução dos cloretos metálicos com hidrazina e hidrogênio (USKOKOVIC, DROFENIK, 2005; QI, 2006). As nanopartículas apresentaram diâmetros entre 3-5 nm com baixa dispersividade. Entre 1982 e 1986, muitos trabalhos foram publicados: todos desenvolvidos independentemente e, conforme salientado por Tovstun e Razumov, sem referenciar a publicação de Boutonnet (TOVSTUN, RAZUMOV, 2011).

Inicialmente, assumiu-se que em cada micela reversa formava-se uma nanopartícula e que todo o reagente contido na micela reversa era consumido durante a síntese. Acreditava-se que as micelas reversas eram monodispersas e a troca intermicelar era desconsiderada. Pouco tempo depois, os autores escreveram dizendo que, apesar dos atrativos, este conceito estava errado. Uma descrição correta da formação de nanopartículas em micelas reversas deveria considerar a troca intermicelar, onde os reagentes de várias micelas estariam envolvidos na formação de uma nanopartícula (BOUONNET *et al.*, 1982, TOVSTUN, RAZUMOV, 2011).

Os métodos de síntese de nanopartículas em micelas reversas diferem no procedimento de introdução dos reagentes no meio. O método mais comum consiste na mistura de duas soluções micelares, onde uma contém o precursor metálico e a outra o agente redutor (CAPEK, 2004; ERIKSSON *et al.*, 2004; TOVSTUN, RAZUMOV, 2011; SANCHEZ-DOMINGUEZ *et al.*, 2012) (Figura 16). Outro método de síntese envolve a dissolução do sal precursor numa solução de micela reversa e o agente redutor é adicionado diretamente a esta solução (ERIKSSON *et al.*, 2004). Em alguns casos, os reagentes (precursor metálico e agente redutor) são solubilizados na mesma solução micelar e a reação é estimulada por aquecimento ou radiação.

Os principais fatores que influenciam no tamanho das nanopartículas sintetizadas em micelas reversas são (ERIKSSON *et al.*, 2004; EASTOE *et al.*, 2006):

Figura 16. Síntese de nanopartículas metálicas em micelas reversas. Adaptada de Capek, 2004.



– w_0 : a quantidade de água presente está diretamente relacionada ao diâmetro da micela e a quantidade de reagente disponível. Dessa forma, w_0 maiores resultam em nanopartículas de diâmetros maiores.

– Concentração de surfactante e adição de co-surfactantes: o aumento da concentração de surfactante no meio, mantendo-se constante a quantidade de água, aumentará o número de agregados e diminuirá o número de íons por agregado e, como resultado, o tamanho da nanopartícula. Além disso, o diâmetro e a forma da nanopartícula são afetados pelo tipo de surfactante utilizado. A presença de co-surfactante induz a formação de partículas menores.

– Natureza do agente redutor: é necessário que o processo de nucleação seja rápido para favorecer a formação de nanopartículas pequenas e com baixa dispersividade. No entanto, se a concentração de redutor for muito alta ocorrerá a formação de nanopartículas muito pequenas.

– Natureza do solvente utilizado: moléculas de solvente com menor volume molecular podem penetrar entre as caudas do surfactante aumentando a curvatura e rigidez da micela reversa, diminuindo a velocidade de formação das nanopartículas e aumentando a dispersividade do sistema.

A síntese de nanopartículas em micelas reversas apresenta vantagens e desvantagens quando comparados aos outros métodos de síntese. As vantagens são a obtenção de nanopartículas com estreita distribuição e fácil controle de tamanho, composição homogênea, sendo também um processo simples para obtenção de nanopartículas bimetais. As desvantagens são a pequena quantidade de catalisador que pode ser preparada e a dificuldade de recuperação e reuso das

nanopartículas (ERIKSSON *et al.*, 2004; USKOKOVIC, DROFENIK, 2005).

O surfactante mais utilizado na síntese de nanopartículas em micelas reversas é o surfactante aniônico AOT (Figura 5). Também são empregados surfactantes não-iônicos que apresentam a vantagem de não adicionarem ao meio contraíons indesejáveis e a capacidade de alterar o tamanho dos grupos oxietileno e os grupos alquílicos torna a seleção do surfactante mais flexível (QI, 2006).

1.2.3 Nanopartículas metálicas e catálise

1.2.3.1 Sistemas nanoparticulados e a fronteira entre catálise homogênea e heterogênea

Tradicionalmente, a catálise é dividida em homogênea e heterogênea. Na catálise homogênea, os reagentes e o catalisador se encontram na mesma fase. A maioria dos processos catalíticos homogêneos ocorre na fase líquida: um dos reagentes é líquido e é capaz de solubilizar os demais reagentes e o catalisador ou, mais comum, os reagentes e catalisadores estão dispersos em solvente. Os catalisadores homogêneos são compostos moleculares ou iônicos solúveis no meio reacional. Geralmente, possuem sítios catalíticos mais ativos, homogêneos e facilmente acessíveis e sua estrutura pode ser facilmente alterada para resultar em maior região e enantiosseletividade. Assim, as principais vantagens da catálise homogênea são a alta seletividade e alta atividade, como já mencionadas. Por outro lado, a catálise homogênea apresenta como desvantagem a possibilidade de contaminação do produto com o catalisador devido à dificuldade de remoção deste do meio reacional. Além disso, um catalisador homogêneo dificilmente pode ser reutilizado, resultando em sua perda e tornando isto economicamente desvantajoso em aplicações industriais. Uma grande variedade de catalisadores homogêneos são conhecidos e amplamente utilizados, como os organometálicos e os complexos de coordenação (FARNETTI, 2009; FADHEL *et al.*, 2010; POLSHETTIWAR, 2013; RANU, 2013).

Na catálise heterogênea, os reagentes e o catalisador se encontram em fases distintas: na maioria dos casos o catalisador é um sólido e os reagentes são líquidos ou gasosos. A principal vantagem da catálise heterogênea é a facilidade de remoção do catalisador do meio reacional, diminuindo a possibilidade de contaminação do produto com traços do catalisador. Além disso, os catalisadores apresentam maior estabilidade e vida útil, tornando possível a reutilização destes. No

entanto, como os reagentes e os catalisadores se encontram em fases diferentes, há diminuição da interação entre eles, que pode resultar em redução da atividade catalítica. Ademais, devido às diferenças entre os sítios catalíticos do catalisador, há diminuição da seletividade e da atividade catalítica quando comparados à catálise homogênea (FARNETTI, 2009; FADHEL *et al.*, 2010; POLSHETTIWAR, 2013; RANU, 2013).

A catálise por nanopartículas, nanocatálise, encontra-se na fronteira entre a catálise homogênea e heterogênea. As nanopartículas podem substituir materiais convencionais e servir como catalisadores heterogêneos ativos e estáveis ou como material de apoio para vários grupos catalíticos. Devido ao seu pequeno tamanho, as nanopartículas possuem maior área superficial e maior número de sítios ativos, que aumentam o contato do catalisador com os reagentes, assemelhando-se aos sistemas catalíticos homogêneos. Ademais, os catalisadores nanoestruturados podem ser facilmente removidos do meio reacional, apresentam excelente atividade catalítica e seletividade e a estabilidade destes pode ser melhorada mediante alterações das propriedades químicas e físicas. Por exemplo, nanocatalisadores com melhor atividade, estabilidade e seletividade podem ser projetados e sintetizados simplesmente controlando seu tamanho, forma e morfologia (POLSHETTIWAR, 2013). A nanocatálise preenche a lacuna entre a catálise homogênea e heterogênea (Figura 17), reunindo as vantagens de ambos os catalisadores homogêneos e heterogêneos, e melhorias às desvantagens destes sistemas (YAN *et al.*, 2010; POLSHETTIWAR, 2013).

Figura 17. A nanocatálise é uma ponte entre a catálise homogênea e a catálise heterogênea, unindo as vantagens de cada uma e melhorando as desvantagens.



1.2.3.2 Nanopartículas metálicas na catálise de reações orgânicas

O primeiro trabalho envolvendo a aplicação de nanopartículas na catálise de reações orgânicas foi publicado por Nord em 1940 e envolvia a redução do nitrobenzeno catalisada por colóides de paládio/acetato de

polivinila (ASTRUC *et al.*, 2005). Parravan descreveu a transferência de hidrogênio entre benzeno e cicloexeno (PARRAVAN, 1970) e a transferência de oxigênio entre CO e CO₂ (CHA, PARAVANO, 1970) na presença de nanopartículas de ouro. Ainda na década de 1970, Bond e Sermon e Hirai *e col.* descreveram a hidrogenação de olefinas na presença de nanopartículas de ouro. Na década de 1990, Reetz *e col.* relataram o uso de nanopartículas de paládio em reações de acoplamento C—C – reações de Heck – como a reação entre acrilato de butila e iodobenzeno ou brometos de arila e estireno (ASTRUC *et al.*, 2005).

A eficácia de um sistema catalítico pode ser avaliada em termos de quatro fatores: eficiência (alta seletividade com alta conversão), sustentabilidade (escassez do metal; toxicidade e bioacumulação dos produtos e solventes), estabilidade (agregação das nanopartículas) e reciclabilidade (aplicação industrial) (YAN *et al.*, 2010).

As propriedades catalíticas dos metais de transição e a seletividade do sistema são definidas pelas propriedades dos orbitais *d*. Dessa forma os metais de transição podem ser classificados em cinco grupos (YAN *et al.*, 2010):

1 – *Ti, Zr, Nb, Mn, V, Cr, Mo* e *W*: relativamente baratos, porém são catalisadores fracos perante reações de hidrogenação. Os óxidos destes metais são utilizados como catalisadores heterogêneos, porém há poucos trabalhos envolvendo este grupo devido à baixa estabilidade das nanopartículas.

2 – *Fe, Co* e *Ni*: abundantes e baratos e de grande importância na catálise. São utilizados em reações de acoplamento C-C e reações de oxidação. Ainda são pouco empregados em reações de hidrogenação.

3 – *Cu, Ag* e *Au*: são comumente utilizados em reações redox.

4 – *Ru, Rh, Pt* e *Ir*: são excelentes catalisadores para reações de hidrogenação. Para a hidrogenação de ligações C=C, a atividade catalítica segue a tendência: Rh > Ru > Pt > Ir (WIDEGREN, FINKE, 2003). Para a hidrogenação de ligações C=O, Ir, Pt e Ru apresentam excelente atividade catalítica. Também podem ser utilizados como catalisadores em reações de oxidação.

5 – *Pd*: apresenta excelente atividade catalítica em reações de hidrogenação com alta seletividade para a hidrogenação de alquinos e dienos para alceno. Também apresenta boa atividade catalítica em reações de acoplamento C—C e reações de desidrogenação. Está reportado seu uso nas reações de Heck (QIAO *et al.*, 2008), Suzuki (CALO *et al.*, 2005; PEREZ-LORENZO, 2012), Sonogashira

(CHINCHILLA, NAJERA, 2007), Stille (CALO *et al.*, 2005) e Hiyama (SRIMANI *et al.*, 2007).

Devido à baixa estabilidade das nanopartículas quando comparadas com catalisadores no estado sólido, é necessário o uso de estabilizantes, como mencionado previamente. Na nanocatálise, a questão principal é desenvolver um estabilizante que forneça um equilíbrio entre a atividade catalítica e a estabilidade, que são propriedades inversamente proporcionais: quanto maior a interação entre a nanopartícula e o estabilizante, menor a disponibilidade dos sítios ativos e a atividade catalítica. Se considerarmos que em uma reação catalisada por nanopartículas, a primeira etapa é a adsorção dos reagentes sobre a superfície, o estabilizante não deve dificultar esse processo (YAN *et al.*, 2010).

Além da vantagem de poderem ser utilizadas diretamente no solvente onde são preparadas, as nanopartículas podem ser imobilizadas em alumina, sílica, óxido de magnésio, óxido de titânio, entre outros. O suporte utilizado depende da reação em que será empregado e das características esperadas do catalisador.

Nanopartículas de paládio podem ser utilizadas em reações de acoplamento de Suzuki (MANDALI, CHAND, 2013; OLIVEIRA *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2015), Suzuki-Miyaura (MALUENDA, NAVARRO, 2015; CORNELIO *et al.*, 2015), Heck (PLANELLAS *et al.*, 2014; VEISI *et al.*, 2014), Mizoroki-Heck (MARTINEZ *et al.*, 2015), Sonogashira (MANDALI, CHAND, 2014; PLANELLAS, MOGLIE *et al.*, 2014), Hiyama (HUANG *et al.*, 2014; PLANELLAS *et al.*, 2014; MIAO *et al.*, 2015; NASROLLAHZADEH *et al.*, 2015), Stille (SUN *et al.*, 2014; (NASROLLAHZADEH *et al.*, 2015), entre outros. Também são utilizadas em reações de hidrogenação de alcenos (LINHARRT *et al.*, 2014), alcinos (TEW *et al.*, 2011; CHINCHILLA, NAJERA, 2014) e anéis aromáticos (DELL'ANNA *et al.*, 2014; ARAI *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2015), desalogenação (BHATTACHARJYA *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2015), carbonilação de haletos de arila (DUTTA *et al.*, 2015), aminação reductiva (DRINKEL, 2014), entre outras.

1.2.3.3 Eficiência e atividade catalítica

A comparação de diferentes catalisadores pode ser feita através do TON (Turn Over Number), eq. 2, que relaciona o número de mols de moléculas de produto produzidas por mol de catalisador ou pelo TOF (Turn Over Frequency), eq. 3, que relaciona o número de mols de

moléculas de produto produzidas por mol de catalisador por unidade de tempo, conforme as equações abaixo:

$$TON = \frac{n_{produto}}{n_{catalisador}} \quad (2)$$

$$TOF = \frac{n_{produto}}{n_{catalisador} \cdot t} \quad (3)$$

O TON é uma medida da eficiência catalítica do catalisador. Quanto maior o valor o valor de TON, mais eficiente é o catalisador; na maioria das aplicações industriais, os valores de TON variam entre $10^6 - 10^7$. Por outro lado, o TOF está relacionado à atividade catalítica. Catalisadores homogêneos apresentam geralmente TOF elevados em temperaturas relativamente baixas, enquanto que os catalisadores heterogêneos geralmente possuem TOF baixos (YAN *et al.*, 2010). Em muitas aplicações industriais, o TOF varia entre $10^{-2} - 10^2 \text{ s}^{-1}$, no caso de reações enzimáticas, os valores de TOF variam entre $10^3 - 10^7 \text{ s}^{-1}$.

1.2.4 Reações de redução do grupo $-\text{NO}_2$

A redução de compostos nitro aromáticos a anilinas é um importante processo por dois motivos. Primeiro porque estas são precursores e intermediários na preparação de corantes, polímeros, substâncias farmacêuticas, produtos químicos agrícolas e outros produtos. As anilinas também estão presentes em numerosos produtos naturais e exibem uma vasta gama de atividades biológicas (NEMANASHI, MEIJBOOM, 2013). Um fato que comprova a importância das anilinas são as previsões para a produção mundial deste composto que em 2016 deve superar a marca dos 5,6 milhões de toneladas (ASTER, 2015). A redução de compostos nitro aromáticos é o método mais comum de obtenção de aminas aromáticas.

Segundo, nitro compostos são altamente tóxicos e de difícil biodegradação. Atualmente, a maior parte do 4-nitrofenol produzido no mundo é utilizada na síntese de pesticidas organofosforados (etil e metil parations) e o resto é utilizado na síntese de acetaminofeno (paracetamol) e na fabricação de corantes (SUBASHCHANDRABOSE *et al.*, 2012). Devido à sua solubilidade e estabilidade em água, o 4-nitrofenol permanece mais tempo na água e no solo sem degradação e fica acumulado indefinidamente no solo profundo. O grupo nitro ($-\text{NO}_2$) é relativamente estável em sistemas biológicos e pode causar várias doenças no sangue, desequilíbrio hormonal, envenenamento do sistema nervoso central, danos ao fígado e rins e irritação dos olhos.

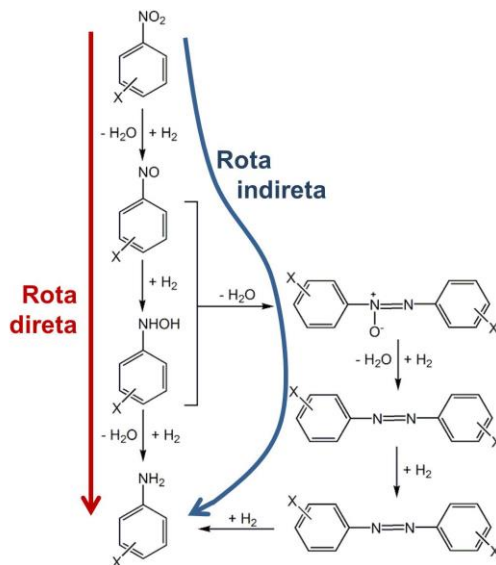
Além disso, o 4-nitrofenol é cancerígeno, mutagênico e citotóxico (NARAYANAN, SAKTHIVEL, 2011; SUBASHCHANDRABOSE *et al.*, 2012). A redução de nitro aromáticos à anilinas produz compostos que são muito menos tóxicos e biodegradáveis.

Há diversos métodos descritos na literatura para a redução de grupos nitro. Os métodos clássicos de redução utilizam ácidos fortes e metais como ferro e zinco. Um exemplo é a redução de Bechamp, que foi um dos primeiros métodos utilizado industrialmente e envolve o uso de ferro metálico finamente dividido e água na presença de um ácido (POPAT, 2013). Outros métodos também utilizam estes metais, porém em condições reacionais mais brandas (CHANDRAPPA *et al.*, 2010; WIENHOFER *et al.*, 2011; KELLY, LIPSHUTZ, 2014). Os métodos que utilizam reações de hidrogenação de nitro aromáticos podem ser catalisadas por metais de transição como níquel, paládio sobre carbono e óxido de platina (WESTERHAUS *et al.*, 2013). O problema comum a esses métodos é a baixa seletividade da reação de redução quando há outros grupos suscetíveis a redução na molécula.

Além disso, a redução do grupo nitro pode proceder através de duas rotas: direta e indireta (Figura 18). Na rota direta, o reagente nitro aromático é reduzido a nitrosobenzeno e, na sequência, ao derivado hidroxilamina; essas duas etapas ocorrem rapidamente. Na última etapa, ocorre a redução à anilina, sendo esta a etapa mais lenta da reação. A rota indireta envolve a condensação de uma molécula do intermediário nitroso com uma molécula do intermediário hidroxilamina gerando um intermediário azoxi, que é reduzido em uma série de etapas sucessivas, ao derivado azo, hidrazo e, por último, à anilina (CORMA *et al.*, 2007; MAHATA *et al.*, 2014; LARA, 2014). A reação de redução de nitro aromáticos pode ocorrer pela rota direta ou indireta, ou ainda, pelas duas rotas, formando os diversos intermediários.

A presença de intermediários ou de produtos diferentes da anilina esperada é determinada pelo catalisador. Dessa forma, o desenvolvimento de um sistema catalítico para a redução seletiva e eficiente de compostos nitro aromáticos apresenta-se como desafio.

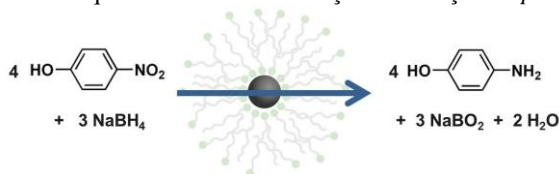
Figura 18. Mecanismos propostos para a redução de nitro aromáticos a anilinas. Adaptado de Corma *et al.*, 2007.



1.2.4.1 Redução de nitro aromáticos catalisada por nanopartículas metálicas

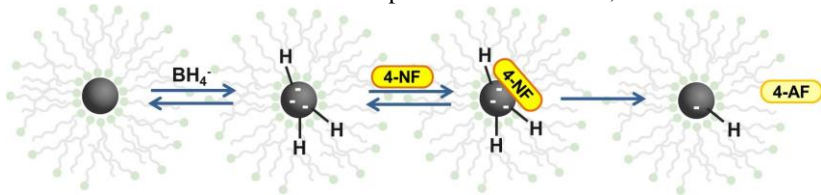
A reação de redução do 4-nitrofenol para 4-aminofenol pelo íon BH_4^- é uma das reações mais utilizadas para avaliar a atividade catalítica de nanopartículas metálicas em solução (Figura 19) (HERVES *et al.*, 2012). Pradhan *e col.* (2002) e Esumi *e col.* (2002) foram os primeiros a utilizarem esta reação para avaliar a eficiência catalítica de nanopartículas livres e imobilizadas. Esta reação preenche todos os critérios para avaliar a atividade catalítica: pode ser facilmente monitorada por espectroscopia UV/Vis devido à intensa absorção dos íons 4-nitrofenolato em 400 nm. Além disso, há a formação de apenas um único produto final, sem reações secundárias (WUNDER *et al.*, 2010; WUNDER *et al.*, 2011).

Figura 19. Esquema ilustrativo da reação de redução do *p*-nitrofenol.



A reação de redução do 4-nitrofenol catalisada por nanopartículas metálicas foi explicada originalmente por Zhang *et al.* (2009) através da investigação da atividade catalítica de nanopartículas de prata suportadas em TiO_2 . Os autores propuseram que o íon hidrogênio era primeiramente transferido para a nanopartícula de prata pelo BH_4^- , sendo estas espécies responsáveis pela redução do 4-nitrofenol gerando 4-aminofenol. A reação pode ser descrita utilizando um modelo conhecido como mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (Figura 20). Neste mecanismo, todos os reagentes precisam, primeiramente, adsorver na superfície da nanopartícula. Primeiramente, o catalisador reage com os íons boroidreto para formar o hidreto metálico e, em seguida, o 4-nitrofenol adsorve sobre a superfície do metal sendo então reduzido a 4-aminofenol.

Figura 20. Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood para a redução do *p*-nitrofenol pelo BH_4^- na superfície metálica de nanopartículas: 4-NF: 4-nitrofenol e 4-AF: 4-aminofenol. Adaptada de Herves *et al.*, 2012.



Este modelo explica dois efeitos que não são esperados para reações em solução: a constante cinética aparente (k_{app}) diminui com o aumento da concentração de 4-nitrofenol e apresenta um perfil de saturação com o aumento da concentração de BH_4^- . Esses efeitos podem ser explicados em termos da competição pela superfície do catalisador por ambos reagentes (WUNDER *et al.*, 2010; WUNDER *et al.*, 2011; HERVES *et al.*, 2012).

Outra característica dessa reação é o período de indução (t_0) que pode ser de alguns minutos dependendo do sistema utilizado e durante este tempo não ocorre nenhuma redução (WUNDER *et al.*, 2010; HERVES *et al.*, 2012). Este fenômeno é comum para os catalisadores heterogêneos e pode ser explicado como o tempo necessário para a ativação do catalisador. O tempo de indução pode ser atribuído a diversos fatores tais como: a adsorção de substratos na superfície da nanopartícula controlada pela difusão; a presença de oxigênio dissolvido na água que reage mais rapidamente com BH_4^- do que o 4-nitrofenol; o envenenamento da superfície da nanopartícula devido à formação de

uma camada de óxido metálico; e a lenta reestruturação da superfície das nanopartículas (SAHA *et al.*, 2010; SIGNORI *et al.*, 2010; WUNDER *et al.*, 2010; WUNDER *et al.*, 2011; HERVES *et al.*, 2012).

Após o período de indução, a reação ocorre normalmente e pode ser descrita como uma reação de pseudo-primeira ordem em relação à concentração de 4-nitrofenol devido ao excesso de BH_4^- no meio reacional e pode ser definida pela equação 4:

$$-\frac{dc_1}{dt} = k_{app} \cdot c_1 = k_1 \cdot S \cdot c_1 \quad (4)$$

onde c_1 corresponde à concentração do 4-nitrofenol no tempo t , a constante k_{app} é proporcional à área superficial total do catalisador e k_1 é a constante normalizada para a área superficial do catalisador, S (HERVES *et al.*, 2012).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS

- I. Avaliar as propriedades físico-químicas das soluções de micelas normal e reversa dos surfactantes ImS3-*n*.
- II. Avaliar a atividade catalítica de nanopartículas metálicas estabilizadas pelo surfactante ImS3-14 em reações de redução de nitro aromáticos.

2.2 ESTRATÉGIAS UTILIZADAS

- I. Síntese dos surfactantes ImS3-*n*.
- II. Avaliação do efeito do aumento da cadeia alquílica sobre a *cmc* e da adição de ânions ClO_4^- às micelas dos surfactantes ImS3-*n*.
- III. Investigação da formação de micelas reversas do surfactante ImS3-*n* em clorofórmio e avaliação da influência dos íons Cl^- e ClO_4^- sobre os valores de w_0 máximo.
- IV. Síntese e caracterização das nanopartículas metálicas em micelas reversas do surfactante ImS3-14.
- V. Caracterização das nanopartículas metálicas por microscopia eletrônica de transmissão – MET.
- VI. Quantificação do paládio presente nas nanopartículas por EDXRF e FAAS.
- VII. Avaliação da atividade catalítica das nanopartículas em reações de redução do 4-nitrofenol à 4-aminofenol por espectroscopia UV/Vis.
- VIII. Determinação do mecanismo da redução do 4-nitrofenol na presença de nanopartículas com o auxílio da espectrometria de massas com ionização por electrospray – ESI/MS.
- IX. Obtenção dos parâmetros termodinâmicos para a reação de redução do 4-nitrofenol.
- X. Avaliação da eficiência das nanopartículas de paládio frente à redução de nitro aromáticos com diferentes substituintes.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 EQUIPAMENTOS

✓ *Eletroforese Capilar.*

As medidas de mobilidade eletroforética foram obtidas através de um sistema de eletroforese capilar Agilent Technologies CE3D, equipado com detector de arranjo de diodo e operando a temperatura de 25 °C. O potencial elétrico aplicado foi de 30 kV e as medidas realizadas em colunas capilares de sílica fundida (Polymicro Technologies) de 50 µm de diâmetro interno, 60,0 cm de comprimento e 51,5 cm de comprimento efetivo. O aparelho está equipado com uma estação de trabalho com sistema de aquisição e tratamento de dados HP Chemstation. Este equipamento encontra-se no Laboratório de Eletroforese Capilar, sob coordenação do Prof. Dr. Gustavo A. Micke.

✓ *Infravermelho.*

Os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Varian Excalibur 3100 FTIR, na região de 400-4000 cm⁻¹. Os espectros foram obtidos com uma resolução de 2 cm⁻¹ e com 32 varreduras. Para a obtenção dos espectros de IV foi utilizado cela para análise de líquidos equipada com janelas de KBr.

✓ *Cálculos Computacionais.*

Os estudos teóricos das molécula dos surfactantes ImS3-n utilizando a teoria do funcional de densidade (DFT) no nível B3LYP/6-31+G(d,p) foram realizados empregando o pacote GAUSSIAN 09 operando em um sistema Linux. Os efeitos dos solventes (água e clorofórmio) foram simulados com o modelo do contínuo polarizável (PCM) usando as equações integrais do formalismo variante (IEFPCM) e com o modelo de solvatação SMD. A diferença de energia entre o confôrmero torcido e o par iônico corresponde a energia livre de Gibbs.

✓ *UV/Vis*

Os espectros de UV/Vis e as medidas cinéticas foram obtidos em um espectrofotômetro HP-8453 equipado com lâmpadas de deutério e tungstênio acoplado a um banho termostático Microquímica, modelo MQBTC99-20, e a um microcomputador, com sistemas de aquisição e

tratamento de dados. O equipamento HP-8453 utiliza o programa HP ChemStation versão A.02.05.

✓ *Microscopia eletrônica de transmissão - MET*

As microscopias eletrônicas de transmissão foram realizadas em um microscópio de transmissão eletrônica JEOL JEM-2100 operando a 100 kV tendo um filamento de tungstênio como fonte de elétrons. Este aparelho encontra-se no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC.

✓ *Cromatografia gasosa – GC-MS*

As análises cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo a gás (GC) da Agilent Technologies modelo 7820A acoplado a um espectrômetro de massas (MS) Agilent Technologies modelo 5975, com injetor automático. Como gás de arraste foi utilizado hélio a uma taxa de 20 mL min⁻¹ e a injeção foi realizada a 250 °C. Foi utilizada uma coluna DB-5ms (coluna apolar) e a temperatura da coluna foi mantida inicialmente a 70 °C por 2 min e depois foi aquecida até 270 °C (taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹). Foi injetado 1 µL da solução contendo o analito.

✓ *Espectroscopia de massas com ionização por electrospray – ESI-MS e ESI-MS/MS*

As análises de espectroscopia de massas com ionização por electrospray foram realizadas em um espectrômetro de massa híbrido com um triplo-quadrupolo/linear *ion trap* QTrap 3200 (Applied Biosystems/MDS Sciex, Concord, Canadá) acoplado a uma bomba Harvard Pump 11 Plus (Harvard Apparatus, Holliston, MA) para injeção da amostra. As medidas foram realizadas utilizando uma fonte Turbo VTM (electrospray) no modo íon positivo e negativo. A agulha capilar foi mantida a 5500 V, e o potencial de desagrupamento foi ajustado para 35 V. Ar sintético foi utilizado como gás nebulizador a uma pressão de 15 psi e nitrogênio, a 10 psi, foi utilizado como Curtain GasTM na interface, bem como gás de colisão. As amostras foram injetadas a uma taxa de 10 mL min⁻¹, utilizando a bomba de infusão.

✓ *Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva – EDXRF*

A quantificação de paládio nas soluções foi realizada utilizando a técnica de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDXRF) utilizando um espectrofotômetro S2 Ranger (Bruker, Alemanha) com a

temperatura controlada a 23 ± 1 °C. As amostras de 5 mL foram colocados em uma célula para EDXRF com um diâmetro de 40 mm e coberto com filme de polipropileno de 5 µm de espessura, especial para análise de XRF. As medições foram realizadas utilizando um tubo de raio-X de paládio, operado com filtro de Cu com 50 kV e 250 µm. Um amostrador automático e o software EQUA ALL foram usados para controle de instrumentos, coleta de dados e análise de dados (Bruker, Germany). Antes da análise, foram realizadas a calibração do instrumento e uma verificação de estabilidade.

✓ *Espectrometria de absorção atômica com atomização por chama - FAAS*

As quantificações de paládio nos catalisadores por FAAS foram feitas em um espectrômetro de absorção atômica com atomização por chama, modelo Z-8230 Polarized Zeeman Atomic Absorption Spectrophotometer, da marca Hitachi da Central de Análises do Departamento de Química da UFSC.

3.2 REAGENTES

- × Os surfactante ImS3-n foram preparados conforme descrito na seção 3.3.
- × O imidazol (Aldrich 99%) utilizado na síntese foi recristalizado em CH_2Cl_2 e armazenado em dessecador.
- × O NaH (Aldrich 60%) por conter 40% de parafina foi lavado com éter de petróleo para a remoção da parafina antes do uso.
- × A água utilizada foi de grau ultrapura e obtida de um equipamento Purelab Option-Q.
- × A acetona (Vetec) e o CHCl_3 (Vetec) foram destilados em coluna de fracionamento
- × O dioxano (Vetec) foi destilado na presença de sódio metálico e benzofenona e foi usado como solvente na primeira etapa de síntese dos surfactante ImS3-14.
- × Os sais NaCl e NaClO_4 foram secos a vácuo e armazenados em dessecador.

Foram utilizados sem prévia purificação:

- × A 1,3-propanosultona (Aldrich 98%) utilizada na síntese do surfactantes.

- × O sal K_2PdCl_4 (Aldrich 98 %) e o agente redutor ácido ascórbico (Aldrich 99%), utilizados na síntese das nanopartículas.
- × O agente redutor $NaBH_4$ (Aldrich 99%) na redução dos nitro aromáticos.
- × Os compostos nitro aromáticos utilizados na reação de redução do grupo nitro (Tabela 2) apresentaram pureza > 97% e foram utilizados sem purificação.

Tabela 2. Procedência dos compostos nitro aromáticos utilizados neste trabalho.

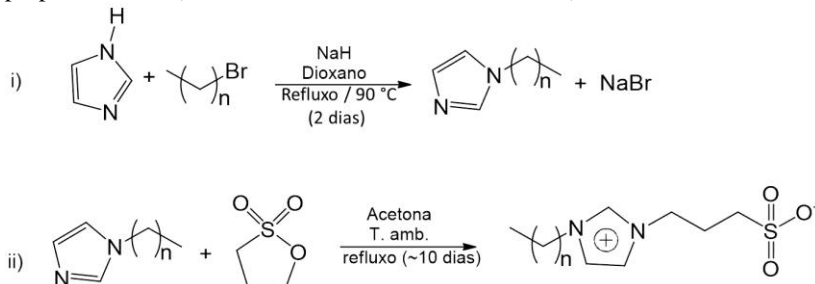
Nitroaromáticos	Procedência
2-nitrofenol	Aldrich
4-nitrofenol	
2-nitroanilina	
3-nitroanilina	
Álcool 4-nitrobenzílico	
1-fluoro-2-nitrobenzeno	
1-bromo-4-nitrobenzeno	
4-cloro-3-nitrofenol	
2-cloro-4-nitroanilina	
2-bromo-4-nitrofenol	
2-cloro-4-nitrofenol	
1-iodo-2-nitrobenzeno	
1-iodo-3-nitrobenzeno	
1-iodo-4-nitrobenzeno	
4-nitroacetofenona	
2-nitrobenzaldeído	
4-nitrobenzaldeído	
Nitrobenzeno	Merck
4-nitroanilina	
3-nitrofenol	Riedel del Haen
3-nitrobenzaldeído	

- × O solvente metanol (Aldrich) que foi utilizado nas análises de GC/MS.

3.3 SÍNTESE DOS SURFACTANTES ImS3-n

Os surfactantes ImS3-n foram sintetizados baseando-se no artigo de Tondo *et al.* (2010) com algumas alterações. A síntese foi realizada em duas etapas, conforme a Figura 21.

Figura 21. Síntese do surfactante ImS3-14: i) alquilação do imidazol com brometo de alquila, seguida da ii) reação do alquil-imidazol com a 1,3-propanosulfona. (n = 10, 12, 14 e 16 átomos de carbono)



i) *Alquilação do imidazol*: Primeiramente, o hidreto de sódio (0,134 mol) foi lavado 3x com éter de petróleo. Após a lavagem, foram adicionados aproximadamente 50 mL de 1,4-dioxano. Logo após, uma solução de imidazol (0,096 mol) em 1,4-dioxano seco (~100 ml) foi adicionada, gota a gota, à suspensão de hidreto de sódio. Após 2 horas sob refluxo a 90 °C, uma solução de 1-bromoalcano (0,087 mol) dissolvido em 1,4-dioxano (~50 mL) foi adicionada gota a gota à solução reacional e a mistura foi deixada sob agitação por dois dias à 90 °C. Todas as etapas da reação foram conduzidas sob atmosfera inerte e nas transferências de reagentes foram utilizadas cânulas de aço inox.

ii) *Reação do alquil-imidazol com a 1,3-propanosulfona*: 0,115 mol de 1,3-propanosulfona foi dissolvido em 100 mL de acetona. Adicionou-se a solução de 1,3-propanosulfona, gota a gota (usando uma cânula), sobre a solução contendo o alquil-imidazol em banho de gelo e agitação magnética. Após a mistura dos reagentes, manteve-se a reação sob agitação por 7 dias a 50 °C. Durante esse período, formou-se um precipitado branco que foi filtrado e lavado com acetona diversas vezes. Após a secagem, o produto foi recristalizado em acetona a quente e após a precipitação, foi filtrado novamente. O produto obtido foi seco a vácuo a 50 °C por 8 horas e armazenado em dessecador.

Os surfactantes resultantes foram caracterizados por espectroscopia de RMN ^1H e estes estão apresentados no APÊNDICE I-IV.

3.4 FORMAÇÃO DE MICELAS DOS SURFACTANTES ImS3-n

3.4.1 Eletroforese capilar

A distribuição dos ânions cloreto e perclorato entre a fase aquosa e a fase micelar foi monitorada por eletroforese capilar. Foi utilizado capilares de sílica fundida, com comprimento total de 60,0 cm, comprimento efetivo de 51,5 cm e 50 μm de diâmetro interno. Antes de iniciar os experimentos, o capilar foi condicionado com solução de NaOH 1 M (5 min), em água deionizada (5 min) e solução eletrolítica (10 min), com o intuito de extrair possíveis impurezas e ativar os grupos silanóis na parede interna do capilar. Também entre as injeções, o capilar foi lavado com uma solução de tetraborato de sódio 3 mM (2 min). As medidas de mobilidade foram determinadas através do acompanhamento do tempo de migração do pireno (1 μM) e da acetona (0,1 %), que são utilizados como marcadores para as micelas e para o fluxo eletroosmótico, respectivamente. O comprimento de onda utilizado para a obtenção dos eletroferogramas foi 272 nm.

A mobilidade eletroforética das micelas (μ , $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) foi calculada através da equação 5

$$\mu = \frac{L_{eff}}{E} \left(\frac{1}{t_{app}} - \frac{1}{t_{eo}} \right) \quad (5)$$

onde E é a força do campo elétrico aplicado ($\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$), L_{eff} é o comprimento efetivo do capilar, t_{app} e t_{eo} são o tempo de migração da micela e do fluxo eletroosmótico, respectivamente. Quando o potencial zeta (ζ_m) não é muito alto ($\zeta_m < 100 \text{ mV}$), a equação de Henry relaciona o potencial zeta da micela com a mobilidade, eq. 6

$$\zeta_m = \frac{\mu\eta}{\varepsilon_0 \varepsilon f(\kappa R_m)} \quad (6)$$

onde η é a viscosidade do meio, $f(\kappa R_m)$ corresponde a função de Henry, κ o parâmetro de blindagem de Debye-Hückel (m^{-1}), R_m é o raio de uma micela dipolar iônica esférica e foi utilizado o comprimento molecular obtido por cálculos computacionais, ε_0 e ε correspondem a permissividade do vácuo e permissividade do solvente, respectivamente (TONDO *et al.*, 2010; PRIEBE *et al.*, 2012).

3.4.2 Solubilidade de soluções salinas em micelas reversas

A influência do sal e da concentração na solubilidade de soluções salinas em micelas reversas do surfactante ImS3-14 foi acompanhada por UV/Vis. Foram adicionados 3 mL de uma solução 0,05 M ImS3-14 em CHCl_3 a uma cubeta de quartzo e adicionou-se alíquotas de 5 μL de solução salina sucessivamente até ocorrer variações da linha base. As medidas foram realizadas a 25 °C.

3.4.3 Absorção no infravermelho

Para acompanhar a variação das bandas de absorção da água em função do w_0 no Infravermelho foi preparada uma solução do surfactante 0,05 M ImS3-14 em CHCl_3 e foram realizadas adições de alíquotas de solução salina de NaClO_4 .

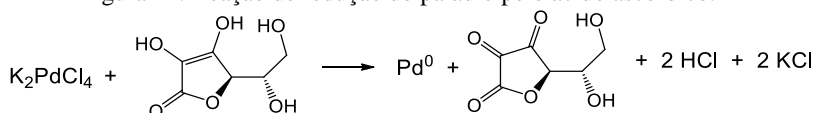
3.5 NANOPARTÍCULAS DE PALÁDIO ESTABILIZADAS POR SURFACTANTES DIPOLARES IÔNICOS

3.5.1 Nanopartículas de paládio em micelas reversas

As nanopartículas de paládio foram sintetizadas na presença do surfactante ImS3-14 através da redução do sal K_2PdCl_4 . A síntese em micela reversa foi realizada através da mistura de duas soluções do surfactante ImS3-14 em clorofórmio: uma contendo o sal precursor e a outra o agente redutor.

Primeiramente, foi preparada uma solução do surfactante contendo o sal precursor através da adição de uma alíquota de uma solução aquosa de K_2PdCl_4 0,2 M a uma solução de ImS3-14 0,05 M, atingindo-se o w_0 desejado. A solução do agente redutor foi preparada pela adição de uma alíquota (volume igual ao da solução do sal precursor) de uma solução de ascorbato de sódio 2,0 M (pH 7,0-7,3) a uma solução de ImS3-14 0,05 M. As soluções foram misturadas rapidamente e foi observada alteração da coloração da solução resultante. A reação de redução do K_2PdCl_4 pelo ácido ascórbico está descrita na Figura 22. Os w_0 utilizados para a síntese foram: 4,8 (**Pd NPs 1**) (ZAPP *et al.*, 2013)) e 14,7 (**Pd NPs 2**) (FIEDLER *et al.*, 2013).

Figura 22. Reação de redução do paládio pelo ácido ascórbico.



3.5.2 Remoção do clorofórmio e solubilização das nanopartículas sintetizadas em micelas reversas em soluções aquosas

As reações de hidrogenação e de redução foram realizadas em meio aquoso, logo as nanopartículas sintetizadas em micelas reversas tiveram que ser dispersas em água. O clorofórmio foi completamente removido por rotaevaporação. Após a remoção do solvente, o pó negro obtido foi redissolvido em um volume de solução aquosa de NaCl 0,1 M equivalente ao volume inicial de clorofórmio. A solução foi agitada até completa solubilização das nanopartículas.

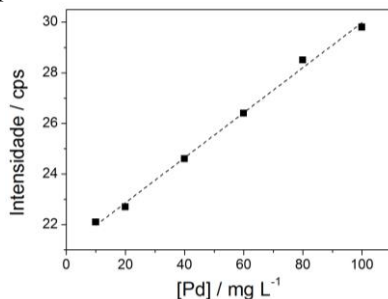
3.5.3 Caracterização das Nanopartículas por MET

As amostras para a microscopia eletrônica de transmissão foram preparadas por deposição de uma solução das nanopartículas dispersas em clorofórmio em um grid de carbono-Cu e as amostras foram analisadas em microscópio de transmissão eletrônica. Para a obtenção dos histogramas de distribuição do tamanho das partículas foi utilizado o software ImageJ.

3.5.4 Quantificação do paládio presente nas soluções de nanopartículas

As nanopartículas em w_0 4,8, após a redispersão em água, foram quantificadas por EDXRF sem a necessidade de diluição enquanto que para a análise das nanopartículas sintetizadas em w_0 14,7 foi necessário diluir a solução 2x em água. O paládio contido nos catalisadores Pd NPs 1 e Pd NPs 2 foi quantificado por EDXRF através da curva de calibração apresentada na Figura 23.

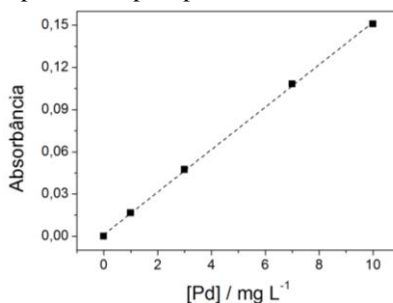
Figura 23. Curva de calibração obtida por fluorescência de raio-X por energia dispersiva para paládio.



Para a quantificação de paládio realizada por FAAS, as amostras foram primeiramente abertas utilizando-se água régia. À 180 μL da dispersão de Pd/ImS3-14 foram acrescentadas 3 gotas de uma solução ácida de HCl e HNO_3 (1:3), e após 1 min diluídos para 5 mL de solução HCl 5 % (v/v).

A curva analítica para paládio foi obtida utilizando soluções de paládio(II) preparadas com padrão Fluka Analytical 999 ± 4 mg/mL e diluídas em uma matriz de HCl 5 % (v/v). O paládio contido nos catalisadores Pd NPs 1 e Pd NPs 2 foi quantificado por FAAS através da curva de calibração apresentada na Figura 24.

Figura 24. Curva de calibração obtida por espectrometria de absorção atômica com atomização por chama para paládio.



3.6 AVALIAÇÃO DO PERFIL CINÉTICO DA REDUÇÃO DO 4-NITROFENOL

3.6.1 Obtenção do perfil de velocidade

As cinéticas foram realizadas utilizando uma cubeta de 3 mL de quartzo em um espectrofotômetro HP-8453 operando entre 190-820 nm. Primeiramente, foram adicionados à cubeta: uma alíquota de 4-nitrofenol, uma alíquota de nanopartículas de paládio, 50 μL solução de NaCl 2,0 M (para facilitar a solubilização das nanopartículas) e alíquota de água suficiente para completar 2 mL de solução. Após a termostatização da cubeta a 25 °C, as reações foram iniciadas pela adição de 1 ml de solução de NaBH_4 , preparada instantes antes do uso. As cinéticas foram acompanhadas pelo decaimento da banda em 400 nm, referente ao 4-nitrofenolato.

Em um primeiro estudo, a concentração de 4-nitrofenol foi variada entre 0,006-0,12 mM, mantendo a concentração de NaBH_4 e de nanopartículas em 9,71 mM e 0,0167 mM, respectivamente. Em

seguida, a concentração de NaBH_4 foi variada entre 0,83-15,8 mM, mantendo-se as concentrações de 4-nitrofenol e de nanopartículas em 0,093 mM e 0,0167 mM, respectivamente. Finalmente, a concentração de nanopartículas foi variada entre 0,0013-0,04 mM, mantendo as concentrações de 4-nitrofenol e de NaBH_4 em 0,093 mM e 9,71 mM, respectivamente.

As cinéticas foram ajustadas como pseudo-primeira ordem em relação ao 4-nitrofenol utilizando o software Origin8.

3.6.2 Obtenção dos parâmetros termodinâmicos

Para a derivação dos parâmetros termodinâmicos, foi utilizado procedimento similar ao anterior, porém com a termostatização das cubetas em diferentes temperaturas. As concentrações utilizadas foram: 0,093 mM de 4-nitrofenol, 9,71 mM de NaBH_4 , 0,033 mM de NaCl e 0,0167 mM de nanopartículas de paládio.

A entalpia de ativação (ΔH^\ddagger) e a entropia de ativação (ΔS^\ddagger) foram obtidas utilizando-se a equação de Eyring, eq. 7 (ANSLYN, 2005),

$$k_{app} = \left(\frac{k_B T}{h} \right) \exp \left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right) \exp \left(- \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \right) \quad (7)$$

onde k_{app} é a constante de velocidade aparente (s^{-1}), T é a temperatura (K), R é a constante universal dos gases ($8,314472 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), k_B é a constante de Boltzmann ($1,3806503 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$), h é a constante de Planck ($6,6261764 \times 10^{-34} \text{ Js}$). A partir dos valores de ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger , foi calculado a energia de Gibbs de ativação (ΔG^\ddagger) através da eq. 8 (ANSLYN, 2005),

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger \quad (8)$$

A energia de ativação (E_a) foi obtida do coeficiente linear do gráfico de $\ln k_{app}$ x $1/T$, de acordo com a equação de Arrhenius, eq. 9 (ANSLYN, 2005),

$$\ln k_{app} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (9)$$

3.6.3 Espectrometria de massas (ESI-MS/MS) da reação de redução do 4-nitrofenol

As soluções de partida para a análise por ESI-MS/MS continham 0,093 mM de 4-nitrofenol, NaBH_4 9,71 mM, 0,033 mM de NaCl e Pd 0,0019 mM e as alíquotas para diluição foram tomadas após o adição de NaBH_4 .

As soluções das amostras foram diluídas para $1,3 \text{ mg L}^{-1}$ de 4-nitrofenol e em seguida, foram obtidos os espectros de ESI-MS e ESI-MS/MS.

3.7 REAÇÕES DE REDUÇÃO DE NITRO AROMÁTICOS

As reações de redução foram feitas utilizando dois agentes redutores: NaBH_4 , um agente redutor forte, e $\text{H}_{2(g)}$, um agente redutor mais brando.

3.7.1 Procedimento geral para a redução de nitro aromáticos com NaBH_4

Foram adicionados a um balão de reação: uma alíquota de 3 ml do composto nitro aromático dissolvido em THF (concentração inicial $0,015 \text{ M}$), uma alíquota de nanopartículas de paládio, $300 \text{ }\mu\text{L}$ de solução de NaCl $2,0 \text{ M}$ e uma alíquota de água, totalizando 9 mL de solução. Em seguida, $900 \text{ }\mu\text{L}$ de solução de NaBH_4 $0,5 \text{ M}$, preparada imediatamente antes do uso, foi adicionada à solução anterior, sob agitação contínua. A proporção final de $\text{H}_2\text{O}:\text{THF}$ foi de $2,3:1$. A mistura foi agitada à temperatura ambiente durante 30 min . Após este tempo, foi adicionado aproximadamente 5 mL de éter dietílico e a fase orgânica foi separada. $50 \text{ }\mu\text{L}$ da fase éter foram adicionados a $700 \text{ }\mu\text{L}$ de metanol (grau cromatográfico) e a solução resultante foi analisada por cromatografia gasosa (GC/MS). Os espectros obtidos foram comparados com o banco de dados da biblioteca NIST e a quantificação de cada constituinte foi obtida por meio de normalização de áreas. A tabela com os tempos de retenção obtidos estão apresentados no APÊNDICE X.

3.7.2 Procedimento geral para a redução de nitroaromáticos com H_2

A um frasco de vidro do reator de Fischer-Porter, foram adicionados $0,9 \text{ mL}$ do composto nitroaromático dissolvido em THF (concentração inicial $0,015 \text{ M}$), uma alíquota da solução das nanopartículas paládio e $90 \text{ }\mu\text{L}$ de solução de NaCl $2,0 \text{ M}$ e $1,9 \text{ mL}$ de H_2O . O sistema de reação foi pressurizada a 4 bar com gás de hidrogénio, seguida por liberação da pressão através de uma válvula de purga auxiliar. Este procedimento foi repetido três vezes para garantir a ausência de outros gases no recipiente de reação. O sistema foi novamente pressurizado a 4 bar , a mistura foi agitada vigorosamente com uma barra magnética a 1500 rpm e a pressão foi mantida constante.

Depois de quatro horas, a pressão foi liberada e éter dietílico (aproximadamente 1 mL) foi adicionado ao frasco de vidro e posteriormente separada. 50 μL da fase éter foram adicionados a 700 μL de metanol (grau cromatográfico) e a solução resultante foi analisada por cromatografia gasosa (GC/MS). Os espectros obtidos foram comparados com o banco de dados da biblioteca NIST e a quantificação de cada constituinte foi obtida por meio de normalização de áreas. A tabela com os tempos de retenção obtidos estão apresentados no APÊNDICE X

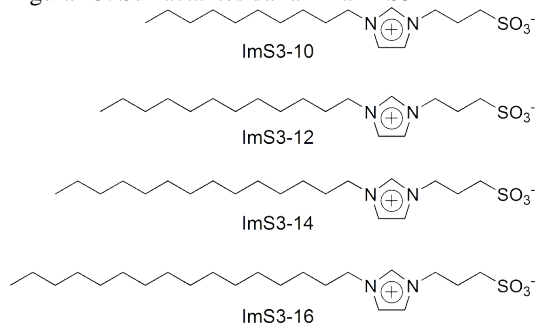
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 A FORMAÇÃO DE MICELAS DOS SURFACTANTES ImS3-n

4.1.1 Formação de micelas normais

Os surfactantes da família ImS3-n (Figura 25) formam micelas normais em soluções salinas, conforme relatado inicialmente por Tondo (2011). A baixa solubilidade em água desses surfactantes pode ser explicada pela forte interação entre o grupo sulfonato e o anel imidazólio. A adição de sais enfraquece esta interação, favorecendo a solubilização destes em soluções salinas.

Figura 25. Surfactantes da família ImS3-n



O tamanho da cadeia alquílica influencia os valores de *cmc* dos surfactantes da família ImS3-n. Como pode ser visualizado na Figura 26, o aumento da cadeia alquílica causa diminuição da tensão superficial da solução e, consequentemente, da *cmc*, devido ao aumento da hidrofobicidade da molécula. A Tabela 3 apresenta os valores de *cmc* obtidos para cada um dos surfactantes através dos valores de tensão superficial apresentados na Figura 26. É possível notar que o aumento de dois átomos de carbono na cadeia alquílica acarreta uma queda de aproximadamente 10 vezes no valor de *cmc*. É importante salientar que estes valores de *cmc* foram obtidos em soluções de NaCl devido a baixa solubilidade destes surfactantes em água.

Figura 26. Tensão superficial em função de $\log [\text{ImS3-}n]$: (■) [ImS3-10], (▲) [ImS3-12], (●) [ImS3-14] em 80 mM de NaCl e (★) ImS3-16 em 120 mM de NaCl. Adaptado de Souza *et al.*, 2015.

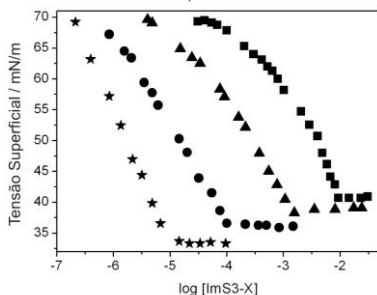


Tabela 3. Propriedades dos surfactantes ImS3-n

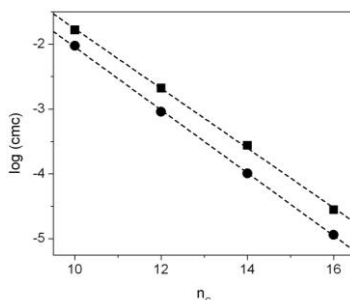
Surfactante	cmc^a	Comprimento molecular
	M	Å
ImS3-10 ^b	$9,44 \cdot 10^{-3}$	20,80
ImS3-12 ^b	$9,06 \cdot 10^{-4}$	23,55
ImS3-14 ^b	$1,02 \cdot 10^{-4}$	26,28
ImS3-16 ^c	$1,15 \cdot 10^{-5}$	28,07

^a Valores retirados da referência 26. ^b Em 80 mM de NaCl. ^c Em 120 mM de NaCl.

Os valores de cmc obtidos utilizando-se a concentração mínima necessária de NaCl para a completa solubilização dos surfactantes ImS3-*n* (80 mM para os surfactantes ImS3-10, ImS3-12 e ImS3-14 e 120 mM para o surfactante ImS3-16), mostraram-se muito semelhantes aos obtidos para as sulfobetâinas (SB3-10: $1,3 \cdot 10^{-2}$ M; SB3-12: $2,0 \cdot 10^{-3}$ M; SB3-14: $2,0 \cdot 10^{-4}$ M; SB3-16: $2,0 \cdot 10^{-5}$ M) (Figura 3) (FARRUKH *et al.*, 2008). Os valores de $\log cmc$ para os surfactantes ImS3-*n* em função do número de átomos de carbono da cauda hidrofóbica estão apresentados na Figura 27. Para efeitos de comparação, estão apresentados também os valores de $\log cmc$ para as sulfobetâinas (FARRUKH *et al.*, 2008). Como esperado, a cmc diminui logarithmicamente com o número de átomos de carbono (n_C) na cadeia alquílica.

A dependência dos valores de cmc com o número de carbonos da cadeia alquílica se ajusta a equação de Klevens, eq. 10 (KLEVENS, 1953; HUIBERS, 1999)

Figura 27. Influência do número de carbonos presentes na cauda hidrofóbica nos valores de *cmc* dos surfactantes (●) ImS3-n e (■) SB3-n. Os valores usados para os surfactantes da classe SB3-n foram retirados de Farrukh *et al.*, 2008.



$$\log cmc = A - Bn_c \quad (10)$$

Em geral, os valores de A variam significativamente e são dependentes da carga e da natureza da cabeça polar e do contra-íon. Por outro lado, os valores B são normalmente próximos a 0,3 para surfactantes catiônicos e aniônicos, e próximo de 0,5 para surfactantes dipolares iônicos e não-iônicos. Os resultados apresentados na Figura 25 mostraram uma correlação $> 0,999$ para ambas as classes de surfactantes. Os valores obtidos para os parâmetros A e B estão apresentados na Tabela 4. Os valores experimentais de B estão na faixa esperada para os surfactantes dipolares iônicos e são muito próximos aos relatados para as carboxibetaínas de cadeia longa e surfactantes do tipo óxido de amina (ROSEN, 2004).

Tabela 4. Valores obtidos para os parâmetros da equação de Klevens

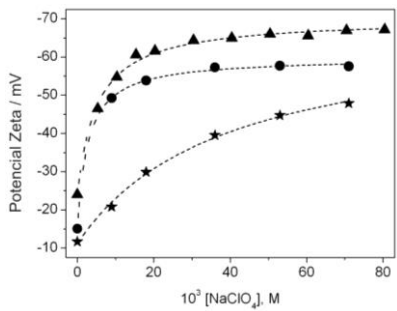
Classe de surfactantes	A	B
ImS3-n	$2,80 \pm 0,08$	$0,48 \pm 0,01$
SB3-n	$2,84 \pm 0,11$	$0,46 \pm 0,01$

Os comprimentos moleculares dos surfactantes ImS3-n foram estimados por cálculos de DFT e estão apresentados na Tabela 4. Esses valores estão de acordo com o esperado para o aumento da cadeia carbônica nessa classe de surfactantes (SOUZA *et al.*, 2015).

A Figura 28 apresenta a variação do potencial zeta micelar (ζ_m) em função da concentração de NaClO_4 adicionado às soluções dos

surfactantes ImS3-n contendo NaCl. As concentrações de surfactantes utilizadas foram aproximadamente 10 x o valor da *cmc* de cada surfactante. Como pode ser visualizado, os valores de ζ_m se tornam consideravelmente negativos com a adição de NaClO₄, indicativo do aumento do caráter aniônico da micela. A partir de uma dada concentração de NaClO₄, os valores de ζ_m atingem um patamar, evidenciando um perfil de saturação e o valor máximo de ζ_m alcançado é dependente do tamanho cadeia alquílica do surfactante.

Figura 28. Efeito da adição de NaClO₄ sobre potencial zeta micelar: (★) 0.1 M de ImS3-10, (●) 0,01 M de ImS3-12 e (▲) 0,001 M de ImS3-14, a 25 °C e 80 mM de NaCl. Dados obtidos por eletroforese capilar utilizando a equação 6 (página 56).



Os dados experimentais foram ajustados à isoterma de Langmuir modificada, eq. 11,

$$\zeta_m = \frac{\zeta_{\max} K_L [\text{ânion}]}{1 + K_L [\text{ânion}]} \quad (11)$$

onde ζ_m , como já mencionado anteriormente, corresponde ao potencial zeta micelar, ζ_{\max} corresponde ao potencial zeta máximo atingido após a adição de ClO₄⁻, K_L corresponde à constante de associação de Langmuir, que descreve a mudança no potencial em função dos ânions adicionados (TONDO *et al.*, 2007; PRIEBE *et al.*, 2008; PRIEBE *et al.*, 2012). Para o surfactante ImS3-14 foi obtido o valor de potencial zeta máximo de -70,1 mV; para o surfactante ImS3-12 foi obtido o valor de -59,8 mV. Não foi possível determinar o potencial zeta máximo para o surfactante ImS3-10 pois não foi alcançada a completa incorporação de ânions ClO₄⁻ nas micelas dipolares iônicas na faixa de concentração de NaClO₄ estudada. No caso do surfactante ImS3-16 não foi possível determinar a variação do potencial zeta devido a alta viscosidade da solução, impedindo as medidas eletroforéticas.

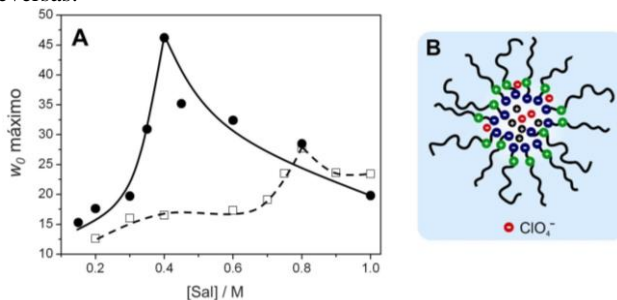
A diminuição do potencial zeta está relacionada à incorporação de ânions ClO_4^- na superfície micelar que é maior que a incorporação de íons cloreto. Isso ocorre devido o íon ClO_4^- ser menos hidratado e mais volumoso que o íon Cl^- , facilitando a ligação à micela. Estes resultados são condizentes com a série de Hofmeister.

4.1.2 Formação de micelas reversas

Os surfactantes ImS3-n são capazes de formar micelas reversas em clorofórmio na presença de soluções salinas de NaCl ou NaClO_4 . A adição de alíquotas de água pura resultou em turvamento da solução. Apesar dos demais surfactantes formarem micelas reversas, somente o surfactante ImS3-14 foi estudado. A escolha destes dois sais se deve ao fato de formarem ânions de carga unitária e estarem em extremos opostos da série de Hofmeister.

A quantidade de solução salina que pode ser adicionada às micelas reversas depende do tipo e concentração do sal adicionado, como mostrado na Figura 29.A. Como pode ser visualizado, o aumento da concentração de NaCl e NaClO_4 acarretou aumento no valor de w_0 até um valor máximo, para além do qual a solubilidade começou a diminuir. Além disso, o aumento da solubilidade promovido pela presença de NaClO_4 é significativamente maior do que o aumento observado a partir da adição de NaCl, e o w_0 máximo alcançado na presença de NaClO_4 é cerca de 66 % maior e foi atingido em uma menor

Figura 29. A) Variação da solubilidade máxima de soluções aquosas de (●) NaClO_4 e (□) NaCl em função da concentração de sal em soluções contendo 0,05 M de ImS3-14 em clorofórmio (as linhas traçadas são apenas para orientação). B) Interação dos ânions perclorato com a interface micelar em micelas reversas.



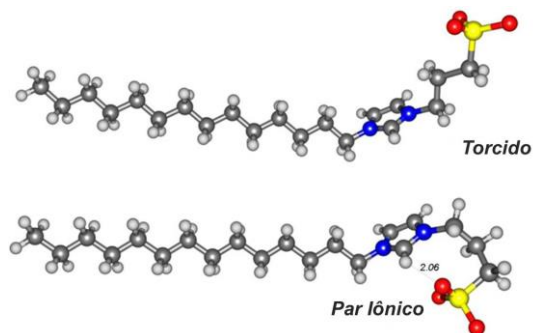
concentração de sal. Este é um resultado claro de que os sais adicionados são responsáveis pela redução da repulsão eletrostática

entre os grupos iônicos do surfactante ImS3-14 e por tornar a película interfacial mais rígida e estável, aumentando a capacidade de solubilizar a água no *core* micelar.

O maior efeito observado para a adição de ânion perclorato apresentou comportamento semelhante à incorporação de ânions nas micelas aquosas de SB3-14 e dos surfactantes ImS3-n, onde os ânions maiores e menos hidratados ligam-se mais eficientemente à interface micelar, promovendo um aumento mais significativo do potencial zeta quando comparados a ânions hidrofílicos e fortemente hidratados. Além disso, os valores maiores de w_0 alcançados para a adição de NaClO_4 é consistente com uma interação mais forte deste ânion com o anel imidazólio (Figura 29.B) e com os ânions ClO_4^- livres distribuído no interior da micela reversa. Por outro lado, um ânion mais hidrofílico com maior entalpia de hidratação, tal como Cl^- , favorece a solubilização da água no *core* micelar e contribui menos para a região interfacial. Após a saturação do filme interfacial, qualquer ânion adicional irá promover a redução da dupla camada elétrica formada no interior da micela reversa e, provavelmente, a interface micelar torna-se muito rígida, diminuindo a capacidade de solubilizar água.

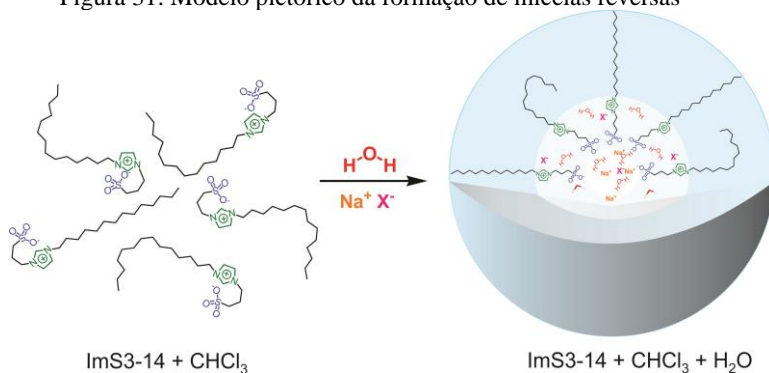
Com o intuito de explicar a incapacidade de formar micelas reversas através da adição de água pura, foram realizados cálculos de DFT usando o modelo de solvente PCM em clorofórmio. Em clorofórmio, foi avaliada a energia relativa de dois conformêros, chamados de *torcido* e *par iônico*. A diferença mais importante entre estes conformêros é que o último apresentou uma interação de ligação de hidrogênio intramolecular entre os grupos sulfonato e o anel imidazólio com uma distância interatômica $\text{O}\cdots\text{H}$ de apenas 2,06 Å, como mostrado na Figura 30. Esses resultados indicam que o conformêro *par iônico* em clorofórmio, é cerca de $3,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ mais favorável do que o *torcido*, provavelmente devido à estabilização conferida pela interação eletrostática entre o grupo sulfonato e o anel imidazólio, que ocorre apenas no primeiro. Nesta conformação, a cabeça polar do surfactante encontra-se menos propensa a interagir com a água, explicando por que o surfactante ImS3-14 em clorofórmio é incapaz de dissolver água pura. No entanto, após a adição de soluções salinas, os íons interagem com os grupos carregados, rompendo a interação intramolecular entre o imidazólio e grupos sulfonato e permitindo a formação de micelas reversas.

Figura 30. Conformêros *torcido* e *par iônico* do surfactante imS3-14 otimizado no nível PCM/B3LYP/6-31+G(d,p).



O efeito da adição de sais na formação de micelas reversas do surfactante ImS3-14 pode ser explicada pictoricamente pela Figura 31. Quando dissolvidos em clorofórmio, os surfactantes apresentam-se na forma de par iônico; após a adição de solução salina, esta interação é quebrada favorecendo a formação de micelas reversas.

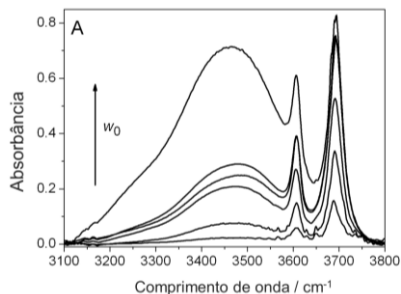
Figura 31. Modelo pictórico da formação de micelas reversas



Para avaliar as alterações no ambiente micelar devido à adição de soluções salinas, foram obtidos espectros de absorção no infravermelho destas soluções. Foram observadas alterações na absorção de infravermelho entre $3100 - 3800 \text{ cm}^{-1}$ em uma função do w_0 que fornecem detalhes adicionais sobre a estrutura da água nas micelas reversas. A Figura 32 apresenta alguns espectros representativos do sistema estudado, obtidos pela adição de solução aquosa $0,2 \text{ M NaClO}_4$ a uma solução $0,05 \text{ M}$ de ImS3-14. Como pode ser observado, a adição de solução salina induz um aumento na absorção no infravermelho na

região correspondente ao alongamento da ligação OH e da deformação angular das ligações HOH na água líquida.

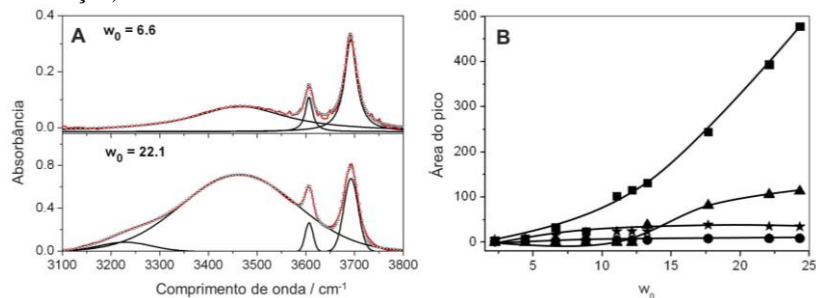
Figura 32. Espectros de absorção no infravermelho das micelas reversas formadas pela adição de 0,2 M de NaClO_4 a uma solução contendo 0,05 M de ImS3-14 em clorofórmio. De baixo para cima: $w_0 = 2,2; 6,6; 11,0; 15,4; 19,8$ e $22,1$.



De w_0 2,2 a 12,0, os espectros podem ser convenientemente ajustados por três funções lorentzianas com máximos em cerca de 3690, 3606 e 3460 cm^{-1} , enquanto que em $w_0 > 12,0$, há a presença de um pico adicional, centrado em 3244 cm^{-1} , como pode ser visualizado na Figura 33.A. A Figura 33.B apresenta a variação de área dos quatro picos em função do w_0 . Como pode ser observado, os picos em 3690 e 3606 cm^{-1} apresentam áreas ligeiramente maiores ao longo de toda a faixa de w_0 . Por outro lado, o pico em 3460 cm^{-1} sofre um aumento pronunciado em $w_0 > 10$ enquanto que o de 3244 cm^{-1} apresenta um aumento na sua área apenas a partir de $w_0 > 13$. Estes picos podem ser atribuídos aos quatro diferentes estados das moléculas de água. O pico a 3690 cm^{-1} pode ser atribuído às moléculas de água da região interfacial, que interagem com a fase orgânica. O pico em 3606 cm^{-1} pode ser relacionado à água ligada ao anel imidazólio e ao grupo sulfonato do surfactante ImS3-14, tal como já foi observado para o grupo sulfonato do surfactante AOT em micelas reversas. Finalmente, o pico em 3460 cm^{-1} pode ser atribuído a água residente entre a cabeça polar hidratada e o *core* micelar, referente ao pico em 3244 cm^{-1} .

Figura 33. A) Ajustes por funções lorentzianas dos espectros de absorção no infravermelho de dois w_0 representativos do sistema. B) Variação da área dos picos de absorção no infravermelho apresentados na parte A em função do w_0 para os seguintes comprimentos de onda: (▲) 3244 cm^{-1} ; (■) 3460

cm^{-1} ; (●) 3606 cm^{-1} ; (★) 3690 cm^{-1} (as linhas traçadas são apenas para orientação).

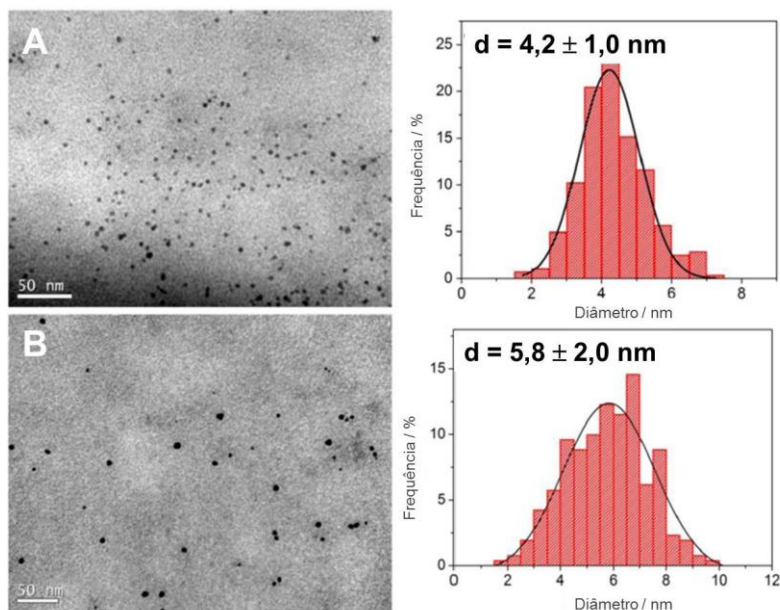


4.2 NANOPARTÍCULAS DE PALÁDIO

As micelas reversas formada pelo surfactante ImS3-14 podem ser utilizadas como nano-reatores para a síntese de nanopartículas metálicas devido ao ambiente restrito da micela que limita o crescimento da nanopartícula. Esse sistema reúne as vantagens do surfactante AOT (Figura 5) e dos surfactantes não-iônicos: não necessita de um co-surfactante e não introduz íons indesejáveis ao meio. As nanopartículas de paládio foram preparadas através do método de redução química utilizando excesso de ascorbato de sódio (pH entre 7,0 e 7,3). A escolha deste como agente redutor deve-se ao fato deste ser mais brando que o NaBH_4 . As nanopartículas foram sintetizadas em dois valores de w_0 diferentes: 4,8 (Pd NPs 1) e 14,7 (Pd NPs 2).

As nanopartículas obtidas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e as imagens obtidas estão mostradas na Figura 34. Como pode ser visualizado, as nanopartículas obtidas estão bem dispersa no grid e não apresentam sinal de agregação. Os diâmetros médios foram obtidos a partir de análise de aproximadamente 300 partículas e são também apresentados na Figura 34. O aumento do w_0 resulta em um aumento do diâmetro, comprovando a influência do tamanho das micelas reversas na síntese de nanopartículas (SOUZA *et al.*, 2015).

Figura 34. Microscopia eletrônica de transmissão e diâmetro médio (obtido a partir da análise de aproximadamente 300 partículas) de nanopartículas de paládio sintetizado em: A) w_0 4,8 (Pd NPS 1) (ZAPP *et al.*, 2013; SOUZA *et al.*, 2015) e B) w_0 14,7 (Pd NPs 2) (FIEDLER *et al.*, 2013; SOUZA *et al.*, 2015).



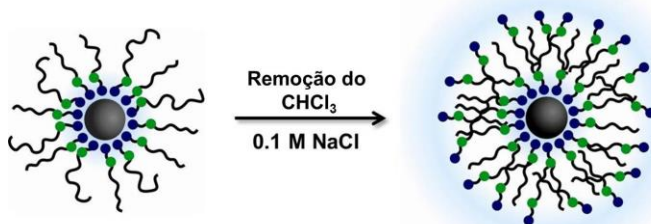
A quantificação de paládio presente nas soluções foi realizada por Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDXRF). Esta é uma técnica não destrutiva, ideal para analisar amostras de líquidos ou sólidos com limites de detecção na escala de *ppm*. Em uma análise de EDXRF, raios-X de alta energia são usados para excitar a amostra e criar raios-X de radiação de fluorescência, que são detectados sem a necessidade de serem separados. Este é um método simples e prático para quantificar metais em solução (FIEDLER *et al.*, 2013). A Tabela 5 apresenta os resultados de quantificação de paládio obtidos por esta técnica. Para comprovar a eficiência da técnica de análise de EDXRF, as amostras de paládio também foram analisadas por espectrometria de absorção atômica com atomização por chama (FAAS), técnica destrutiva utilizada comumente para a quantificação de metais em solução. Os resultados obtidos por EDXRF quando comparados aos valores obtidos por FAAS e aos valores teóricos, apresentaram boa concordância entre si demonstrando a eficácia da técnica de EDXRF, com a vantagem desta não ser destrutiva. As diferenças encontradas podem ser explicadas pela adsorção de paládio na superfície do balão de síntese.

Tabela 5. Quantificação de paládio presente nas soluções de nanopartículas por EDXRF e FAAS.

	[Pd] _{Teórico} ppm	[Pd] _{EDXRF} ppm	[Pd] _{FAAS} Ppm
Pd NPs 1	41,7	40,7	39,8
Pd NPs 2	131,4	125,0	121,5

Como os testes catalíticos foram realizados em meio aquoso e o clorofórmio não era um solvente adequado para estas reações, foi necessário realizar a remoção do solvente e a dispersão das nanopartículas em meio aquoso. Em meio orgânico, as caudas das moléculas de surfactante estão orientadas em direção ao solvente, enquanto que a cabeça polar iônica está próxima a nanopartícula, interagindo com esta. Quando as nanopartículas são dispersas em água, a cabeça polar permanece em contato com as nanopartículas e a elevada hidrofobicidade das caudas apolares, conduz à formação de uma dupla camada de surfactante recobrendo a superfície das nanopartículas, como representado na Figura 35 (SOUZA *et al.*, 2012a).

Figura 35. Diferenças nos sistema de estabilização de nanopartículas de paládio pelo surfactante ImS3-14 em meios orgânicos e em meio aquoso.



Entretanto, como a molécula do surfactante ImS3-14 apresenta uma forte interação entre o anel de imidazólio e o grupo sulfonato (SOUZA *et al.*, 2015), a redispersão das nanopartículas de paládio em água pura não foi possível, sendo necessário utilizar uma solução aquosa de NaCl. Isto ocorre porque, na presença de ânions, as interações intramoleculares existentes na molécula de ImS3-14 são quebradas tornando o surfactante solúvel (SOUZA *et al.*, 2015). As nanopartículas

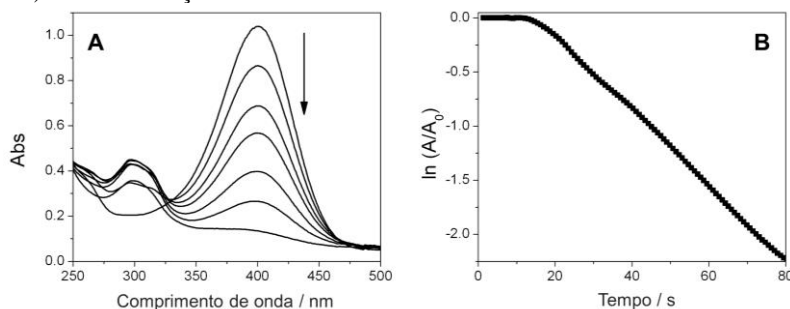
de paládio dispersas em água mostraram-se estáveis a longo prazo (> 2 anos), sem sinais de precipitação ou agregação.

4.3 REDUÇÃO DO 4-NITROFENOL CATALISADA POR NANOPARTÍCULAS DE PALÁDIO.

4.3.1 Obtenção dos perfis de velocidade e da constante de reação k_1

Para avaliar a atividade catalítica de nanopartículas de paládio sintetizadas em micelas reversas foi acompanhado a redução do 4-nitrofenol a 4-aminofenol por NaBH_4 . Esta reação foi acompanhada espectrofotometricamente pelo desaparecimento da banda de absorção em 400 nm, correspondente ao íon 4-nitrofenolato, e a formação de uma nova banda de absorção em torno de 300 nm, atribuída à formação de 4-aminofenolato (HERVES *et al.*, 2012). A Figura 36.A apresenta as mudanças espectrais observadas em função do tempo para a reação de redução do 4-nitrofenol na presença de nanopartículas de paládio e a Figura 36.B apresenta o perfil típico de absorção em 400 nm da redução do 4-nitrofenol com a variação do tempo (WUNDER *et al.*, 2010; WUNDER *et al.*, 2011; HERVES *et al.*, 2012). Alterações espectrais se-

Figura 36. A) Variação espectral da absorbância da reação de redução do 4-nitrofenol (0,066 mM) com NaBH_4 (9,71 mM) catalisada por nanopartículas de paládio (Pd NPs 1 – 0,0167 mM) ($[\text{NaCl}] = 0,033$ mM). B) Variação da absorbância do 4-nitrofenolato em 400 nm em função do tempo ($[\text{4-nitrofenol}] = 0,066$ mM; $[\text{NaBH}_4] = 9,71$ mM; $[\text{Pd NPs 1}] = 0,0167$ mM, $[\text{NaCl}] = 0,033$ mM). Todas as reações foram realizadas a 25 °C.



melhantes foram obtidas para os demais sistemas estudados. A geração do íon 4-nitrofenolato ocorre imediatamente após a adição da solução de BH_4^- e, em todas as cinéticas, a concentração de boroidreto excedeu as concentrações 4-nitrofenol e de catalisador. É importante ressaltar que na ausência de catalisador a banda de absorção a 400 nm permanece

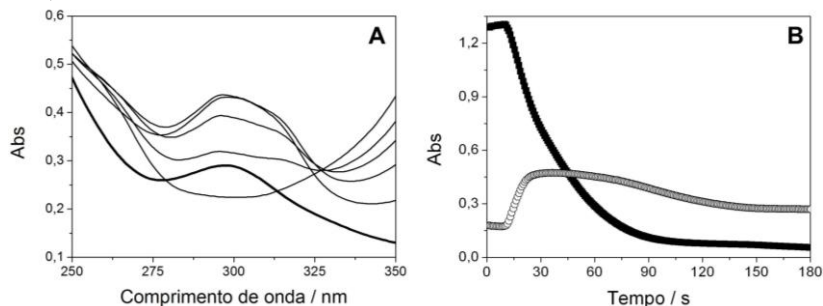
inalterada, indicativo da estabilidade do 4-nitrofenol frente a redução por NaBH_4 sem catalisador.

Ao realizarmos uma análise mais detalhada dos espectros de absorção notaram-se alguns indícios de que, em nosso sistema, a reação não ocorre com conversão direta do 4-nitrofenol a 4-aminofenol, como reportado por diversos pesquisadores (WUNDER *et al.*, 2010; WUNDER *et al.*, 2011; HERVES *et al.*, 2012). A ausência de um claro ponto isobéstico, como mostrado na Figura 36.A e melhor visualizado na Figura 37.A, é uma evidência de que a reação de redução do 4-nitrofenol a 4-aminofenol não ocorre em uma única etapa. Além disso, a banda de absorção referente ao 4-aminofenolato apresentou um ombro no início da reação, desaparecendo ao final (Figura 37.A). Este ombro indica a presença de outra molécula absorvendo em comprimentos de onda próximos ao 4-aminofenolato que pode ser devido à absorção de intermediários da reação. O mecanismo proposto na literatura para a reação de redução do 4-nitrofenol a 4-aminofenolato, como apresentado anteriormente na Figura 18, apresenta três etapas: a redução do 4-nitrofenol a 4-nitrosofenol e, em seguida, a 4-hidroxilaminofenol, sendo estas duas etapas rápidas, e finalmente a redução da hidroxilamina a 4-aminofenol, sendo esta a etapa mais lenta da reação (CORMA *et al.*, 2007; MAHATA *et al.*, 2014; LARA, 2014). Dessa forma, supôs-se que a espécie absorvendo próximo a 300 nm fosse o derivado de hidroxilamina, que se formava no início da reação e era consumida, em uma etapa mais lenta, para formar 4-aminofenol. Além disso, o perfil de absorbância do produto da reação, 4-aminofenol, em 296 nm, Figura 37.B, apresentou, inicialmente, um aumento na absorbância atingindo um máximo, seguido de um decaimento. Este perfil não é consistente com uma conversão direta do 4-nitrofenol a 4-aminofenol, sendo mais um indicativo da presença de 4-hidroxilaminofenol, que é esperado absorver próximo a 300 nm.

O perfil de absorbância obtido indica que a redução ocorre em várias etapas, com as moléculas de intermediários deixando a superfície da nanopartícula após a redução e em seguida, retornando à superfície para as etapas subsequentes de redução. De acordo com os indícios experimentais, a presença de moléculas de intermediários deixando a su-

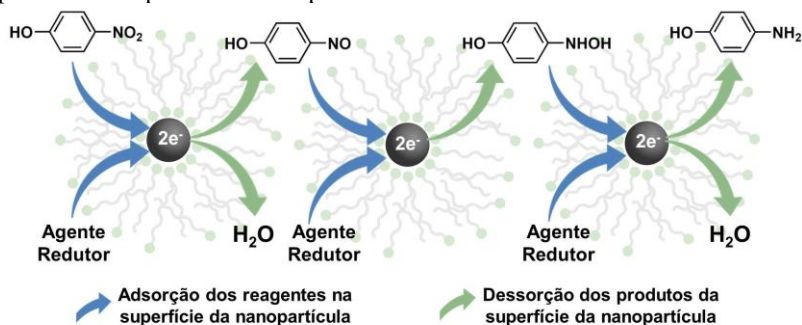
Figura 37. A) Expansão da região de 250-300 nm referente à banda de absorção do 4-aminofenolato ([4-nitrofenol] = 0,066 mM; [NaBH_4] = 9,71 mM; [Pd NPs 1] = 0,0167 mM; [NaCl] = 0,033 mM). A linha mais espessa refere-se ao final da reação. B) Variação da absorbância do (■) 4-nitrofenolato em 400 nm e do (○) 4-aminofenolato em 296 nm em função do tempo ([4-nitrofenol] =

0,066 mM; $[\text{NaBH}_4] = 9,71 \text{ mM}$; $[\text{Pd NPs } 1] = 0,0167 \text{ mM}$, $[\text{NaCl}] = 0,033 \text{ mM}$).



perfície da nanopartícula, foi proposto o esquema reacional apresentado na Figura 38. Na primeira etapa ocorre a redução muito rápida do 4-nitrofenol a 4-nitrosufenol que, em seguida, é reduzido a 4-hidroxilaminofenol, que é reduzido a anilina na ultima etapa. A fim de confirmar as suposições feitas a partir das análises de UV-Vis foram realizados alguns experimentos de espectrometria de massa para averiguar a presença destes intermediários.

Figura 38. Esquema reacional para a redução do 4-nitrofenol a 4-aminofenol apresentando as etapas de adsorção dos reagentes, intermediários e produtos da superfície da nanopartícula.



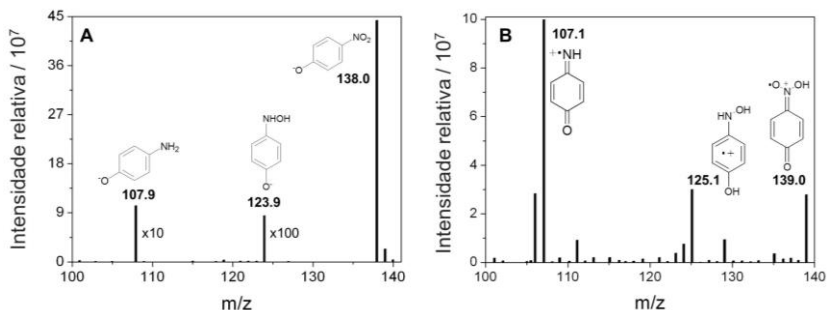
4.3.2 Detecção de intermediários da reação do 4-nitrofenol por espectrometria de massas

A redução do 4-nitrofenol por NaBH_4 catalisada por nanopartículas de paládio foi confirmada através da realização de experimentos de espectroscopia de massas com ionização por electrospray (ESI-MS). Através dessa técnica, é possível transferir

moléculas de reagentes, intermediários e produtos que se apresentam como íons diretamente da solução reacional para a fase gasosa e, em seguida, identificá-los. Além disso, após a formação do íon de interesse no interior do espectrômetro de massas, pode-se selecionar o mesmo dentro do analisador de massas e aplicar uma energia para que esse íon se fragmente. Esta técnica é chamada de espectrometria de massas sequencial (ESI-MS/MS).

A Figura 39.A apresenta o espectro de massas em modo negativo (ESI(-)-MS) de uma alíquota reacional retirada após a adição da solução de NaBH₄ à solução contendo o substrato e as nanopartículas de paládio. A análise de ESI-MS no modo negativo monitora a reação recolhendo fornecendo a composição aniônica da amostra. A redução foi realizada com uma concentração baixa de nanopartículas para diminuir a velocidade da reação e permitir a detecção dos intermediários. Foram observados vários sinais; no entanto, nenhum sinal correspondente ao 4-nitrofenol foi detectado, indicando que este intermediário é consumido muito rapidamente.

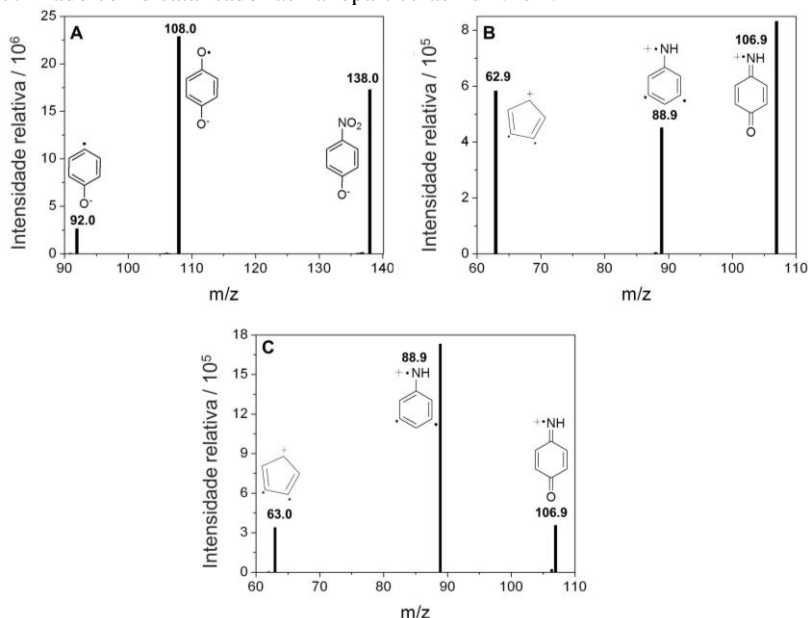
Figura 39. Espectro de massas: A) em modo negativo (ESI(-)-MS) e B) em modo positivo (ESI(+)-MS) obtidos após 5 min de reação de uma alíquota da reação contendo inicialmente: [4-nitrofenol] = 0,093 mM; [NaBH₄] = 9,71 mM; [NaCl] = 0,033 mM; [Pd] = 0,0019 mM. A alíquota analisada foi diluída 10 vezes antes de ser injetada e foi utilizado como catalisador as nanopartículas Pd NPs 1.



O pico de m/z 138,0 refere-se ao íon 4-nitrofenolato e o fragmento de m/z 107,9 indica a formação de 4-aminofenolato, o produto final da reação. Além disso, neste espectro, detectou-se o íon 4-hidroxiaminofenolato – m/z 123,9, um dos intermediários da reação; este pico exibiu intensidade muito inferior ao sinal obtidos para o 4-nitrofenolato.

A Figura 39.B apresenta o espectro de massas em modo positivo – ESI(+)-MS, bem como as estruturas referentes a cada sinal, obtido para a mesma alíquota reacional. O espectro de ESI(+)-MS confirma a presença do intermediário 4-hidroaxiaminofenol na solução. As Figuras 40.A-C apresentam as fragmentações sequenciais – ESI-MS/MS – dos íons de m/z 138 no modo negativo e dos íons de m/z 125 e 107 no modo positivo. A fragmentação sequencial destes íons confirma a identifica-

Figura 40. A) Espectro de ESI-MS/MS no modo negativo do íon m/z 138. B) Espectro de ESI-MS/MS no modo positivo do íon m/z 125. C) Espectro de ESI-MS/MS no modo positivo do íon m/z 107. Os espectros foram obtidos após 5 min de reação de uma alíquota da reação contendo inicialmente: [4-nitrofenol] = 0,093 mM; [NaBH₄] = 9,71 mM; [NaCl] = 0,033 mM; [Pd] = 0,0019 mM. A alíquota analisada foi diluída 10 vezes antes de ser injetada e foi utilizado como catalisador as nanopartículas Pd NPs 1.



ção destes no meio reacional. Os espectros de ESI(-)-MS, ESI(+)-MS e ESI-MS/MS dos íons de m/z 138, 125 e 107 para a reação catalisada pelas nanopartículas Pd NPs 2, estão apresentados no APÊNDICE V-IX.

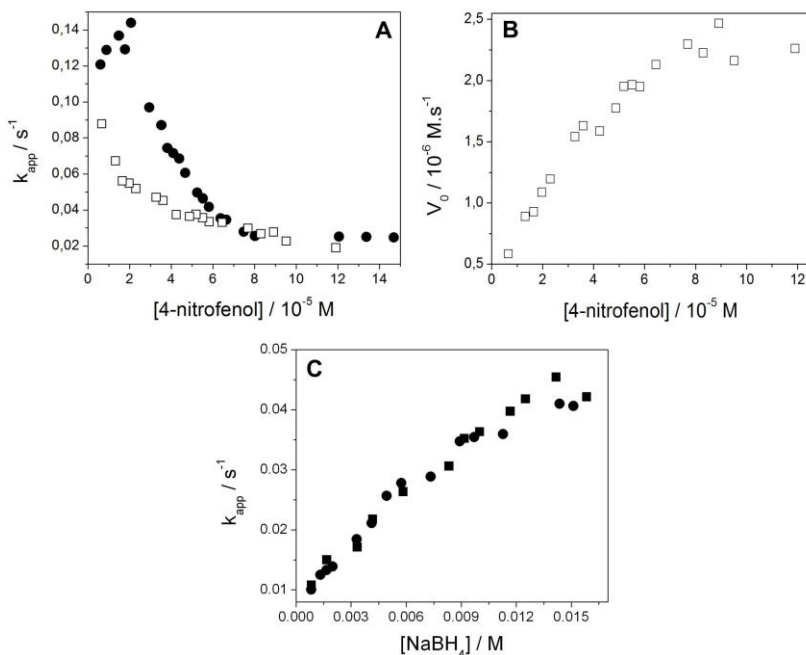
Os resultados obtidos são consistentes com a formação de produtos aminados em uma rota direta, em que os compostos nitro aromáticos são inicialmente reduzidos a compostos nitrosos, que são então consumidos muito rapidamente para a formação de hidroxilamina,

que, devido a próxima etapa ser mais lenta, se acumula e pode ser identificada por ESI-MS. Finalmente, a hidroxilamina é reduzida à anilina. Além disso, a detecção dos intermediários por ESI-MS confirma a evidência de que, após cada etapa da redução, os intermediários deixam a superfície da nanopartícula, permitindo tanto a recuperação da superfície quanto a detecção dos intermediários por ESI-MS.

4.3.3 Estudo cinético da reação de redução do 4-nitrofenol

Como a concentração de boroidreto permaneceu essencialmente constante durante a reação, foi possível ajustar as cinéticas à um modelo de pseudo-primeira ordem. As constantes de velocidade aparente (k_{app}) foram determinadas a partir do coeficiente angular da correlação linear de $\ln(A/A_0)$ com o tempo t (Figura 36.B). A Figura 41.A apresenta a variação de k_{app} em função da concentração de 4-nitrofenol e boroidreto. Como pode ser observado na Figura 41.A, com a diminuição da concentração de 4-nitrofenol há um aumento na constante de velocidade da reação, k_{app} , sendo este aumento ligeiramente mais pronunciado na presença de Pd NPs 1. Este efeito está relacionado com a maior área superficial (S) destas nanopartículas quando comparado com a mesma concentração de Pd NPs 2. É interessante notar que a diminuição de k_{app} corresponde à região de patamar em um gráfico de velocidade inicial em função da concentração de 4-nitrofenol, Figura 41.B, indicando que a difusão e a ligação dos substratos à superfície do catalisador seguida da reação na superfície do catalisador são fatores limitantes da velocidade de reação. Por outro lado, como pode ser observado na Figura 41.C, o aumento na concentração de NaBH_4 ocasiona um aumento da constante de velocidade, sem influência do diâmetro das nanopartículas sobre o perfil de velocidade (WUNDER *et al.*, 2010; HERVES *et al.*, 2012). Estes são indícios de que a recuperação da superfície catalítica, por meio de redução com NaBH_4 desempenham um papel fundamental na reação.

Figura 41. Dependência da constante de velocidade aparente (k_{app}) com a concentração de 4-nitrofenol ($[\text{BH}_4^-] = 9,71 \text{ mM}$; $[\text{Pd}] = 0,0167 \text{ mM}$; $[\text{NaCl}] = 0,033 \text{ mM}$). B) Dependência da velocidade inicial em função da concentração de 4-nitrofenol (Catalisador: Pd NPs 2). C) Dependência de k_{app} com a concentração de BH_4^- ($[\text{4-nitrofenol}] = 0,093 \text{ mM}$; $[\text{Pd}] = 0,0167 \text{ mM}$; $[\text{NaCl}] = 0,033 \text{ mM}$). (●) Pd NPs 1 ($S = 0,21 \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$); (□) Pd NPs ($S = 0,14 \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$). As nanopartículas foram estabilizadas pelo surfactante ImS3-14.



A explicação para esta dependência característica de k_{app} com a concentração de 4-nitrofenol e de boroidreto é que ambos os reagentes competem pelos sítios livres na superfície da nanopartícula e a reação ocorre apenas entre as espécies adsorvidas na superfície da nanopartícula. Se a maioria dos sítios estiverem ocupados por uma única espécie, a constante de velocidade irá diminuir. Isto é observado a concentrações mais elevadas de 4-nitrofenol (WUNDER *et al.*, 2010; WUNDER *et al.*, 2011; HERVES *et al.*, 2012).

O valor de k_{app} é proporcional à área superficial total disponível da nanopartícula metálica e está relacionado com a dependência da reação de ordem zero com respeito ao boroidreto (SIGNORI *et al.*, 2010). Assim, a constante de velocidade da redução do 4-nitrofenol pode ser definida pela eq. 4 (SIGNORI *ET AL.*, 2010; WUNDER *et al.*, 2010; HERVES *et al.*, 2012). A Figura 42 apresenta a variação de k_{app} em função de S para as nanopartículas de paládio e os valores de constante de velocidade k_I obtidos estão apresentados na Tabela 6. A Pd NPs 2 apresentou atividade catalítica maior do que Pd NPS 1, indicando que o tamanho das nanopartículas influencia a atividade catalítica das nanopartículas de paládio na redução do 4-nitrofenol.

Figura 42. Variação da constante de velocidade k_{app} em função da área superficial normalizada pelo volume reacional S para as nanopartículas de paládio ([4-nitrofenol] = 0,093 mM; $[BH_4^-]$ = 9,71 mM; $[NaCl]$ = 0,033 mM, a 25 °C). (●) Pd NPs 1; (□) Pd NPs 2.

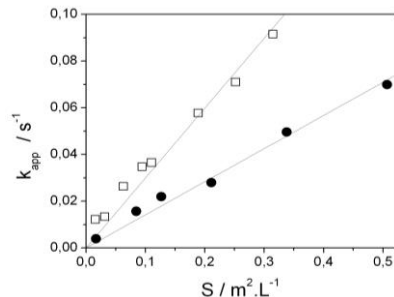


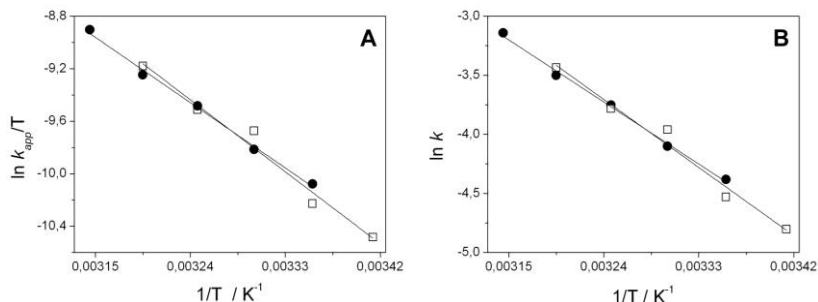
Tabela 6. Constantes de velocidade da reação de redução do 4-nitrofenol normalizada em relação a área superficial das nanopartículas.

Catalisador	k_I $s^{-1}.m^{-2}.L$
Pd NPs 1	0,142
Pd NPs 2	0,299

4.3.4 Obtenção dos parâmetros termodinâmicos para a reação de redução do 4-nitrofenol.

Os parâmetros termodinâmicos para a reação de redução do 4-nitrofenol catalisada por nanopartículas de paládio foram obtidos a partir dos valores de constante de velocidade aparente (k_{app}) em diferentes temperaturas. A Figura 43.A apresenta o comportamento da velocidade de reação de acordo com a equação de Eyring (Eq. 7) e a Figura 43.B apresenta o ajuste à equação de Arrhenius (Eq. 9). Os valores obtidos para os parâmetros de ativação encontram-se resumidos na Tabela 7.

Figura 43. Obtenção dos parâmetros termodinâmicos através da equação de A) Eyring e de B) Arrhenius ([4-nitrofenol] = 0,093 mM; $[BH_4^-]$ = 9,71 mM; $[NaCl]$ = 0,033 mM, $[Pd]$ = 0,0167 mM) (●) Pd NPs 1; (□) Pd NPs 2.



A Tabela 7 mostra os parâmetros de ativação para a reação de redução do 4-nitrofenol na presença de nanopartículas de paládio obtidos neste trabalho e também de outros sistemas já descritos na literatura. Para estes sistemas, foram obtidos valores negativos de ΔS^\ddagger , provavelmente devido a uma estruturação mais ordenada no estado de transição, relacionado à adsorção do 4-nitrofenol sobre a superfície da nanopartícula de paládio (NOH, MEIJBOOM, 2014).

Tabela 7. Parâmetros termodinâmicos obtidos experimentalmente para a reação de redução do 4-nitrofenol catalisada por paládio.

Catalisador	ΔH^\ddagger kJ.mol ⁻¹	ΔS^\ddagger J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	ΔG^\ddagger kJ.mol ⁻¹	E_a kJ.mol ⁻¹	Ref
Pd NPs 1	45,94	- 127,4	83,50	48,5	1
Pd NPs 2	50,66	- 111,8	83,97	53,2	1
G4-OH(Pd ₄₀)	43,8	-158,0	90,9	50,9	2
G5-OH(Pd ₈₀)	40,6	-163,6	89,3	46,9	2
G6-OH(Pd ₁₆₀)	16,4	-240,8	88,2	17,9	2
Pd ₁₃ DENs	29	-198	88	30,6	3
Pd ₅₅ DENs	27	-204	88	31,4	3

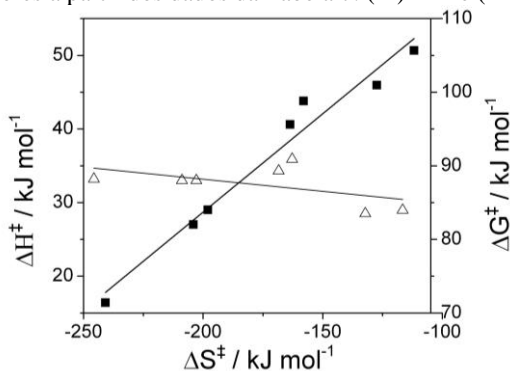
¹ Este trabalho. ² NOH, MEIJBOOM, 2014. ³ BINGWA, MEIJBOOM, 2014.

Os valores positivos de ΔH^\ddagger indicam que reação é endotérmica e apresenta uma boa correlação com os valores de E_a . Os valores de energia de ativação obtidos são relativamente baixos, que estão geralmente relacionados a altas velocidades de reação. O termo de

Arrhenius, A , obtido a partir da equação de Arrhenius (Eq. 7), é um parâmetro determinado experimentalmente e indica a sensibilidade da velocidade de reação com a mudança da temperatura. Os valores obtidos foram $4,0 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ e $2,5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, para Pd NPs 1 e Pd NPs 2, respectivamente

Como pode ser visualizado na Figura 44, a reação de redução do 4-nitrofenol parece ser compensada termicamente com baixas entalpias de ativação ocasionando entropias de ativação mais negativas (o que equivale a valores mais elevados do termo de Arrhenius). Mesmo com a variação de entalpia de ativação sendo de aproximadamente 30 kJ.mol^{-1} , as energias livres de ativação (ΔG^\ddagger) não refletem diretamente esta variação (aproximadamente $7,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Como resultado dessa compensação térmica há uma diferença muito menor na constante de velocidade (e nas energias livres de ativação) do que o esperado em termos da variação de entalpia de ativação.

Figura 44. Energia e entalpia livre de ativação em função da variação de entropia de ativação, que apresenta perfil típico de reação de compensação térmica para a redução do 4-nitrofenol utilizando diferentes sistemas de paládio como catalisadores a partir dos dados da Tabela 7: (■) ΔH^\ddagger e (△) ΔG^\ddagger .



4.4 REDUÇÃO DE COMPOSTOS NITRO AROMÁTICOS

Para avaliar a aplicabilidade e as limitações das nanopartículas de paládio em reações de redução de grupos nitro, foram testados vários compostos nitro aromáticos substituídos na reação de redução à anilinas substituídas. As reações foram realizadas na presença de THF devido a baixa solubilidade dos compostos nitro aromáticos em água.

Inicialmente, foi avaliada a redução de compostos nitro aromáticos monosubstituídos utilizando NaBH_4 como redutor num tempo fixo de 30 min, conforme apresentado na Tabela 8. Foram obtidas conversões de 100 % em todos os casos, exceto para a 3-nitroanilina com Pd NPs 2 que foi obtido um valor de 83%. Estes resultados indicam que a posição dos substituintes possui pouco ou nenhum efeito sobre a reatividade.

Tabela 8. Redução de compostos nitro aromáticos monosubstituídos catalisada por nanopartículas de paládio^a

Substituinte X	Pd NPs 1 Conversão %	Pd NPs 2 Conversão %	TON
H			
2-OH			
3-OH			
4-OH	100	100	100
2-NH ₂			
4-NH ₂			
4-CH ₂ OH			
3-NH ₂	100	83	83 ^b

^a Todas as reações foram realizadas utilizando 0,05 mmol do composto nitro aromático, 1 mol % de catalisador Pd NPs, 11 equivalentes de NaBH_4 e 9,9 mL de THF/ H_2O (1:2.3). ^b O valor de TON foi calculado usando a quantidade de produto formado em 30 minutos.

Em um segundo conjunto de experimentos, avaliou-se a redução de compostos nitro aromáticos com um ou dois substituintes, sendo que um destes substituintes era um átomo de halogênio, Tabela 9. Todas as reações apresentaram conversões de 100% de reagentes a produtos. No entanto, em alguns casos, outros produtos foram formados, além da anilina substituída esperada. Para o 4-bromonitrobenzeno, foi observada a desalogenação e a formação de produtos azo. No caso do 2-bromo-4-nitrofenol, foi observada a formação de produto debrominado na redução utilizando Pd NPS 1 como catalisador. As reações envolvendo os iodo-nitrobenzenes foram encontradas uma mistura complexa de produtos desalogenados e compostos azo que não foi analisada em detalhes.

Tabela 9. Redução de compostos nitro aromáticos halo-substituídos catalisada por nanopartículas de paládio^a

Substituintes X,Y	Pd NPs 1 Seletividade % ^b	Pd NPs 2 Seletividade % ^b
2-F (Y=H)	100	100
4-Br (Y=H)	69	54
2-Cl-5-OH	100	100
3-Cl-4-NH ₂	100	100
3-Br-4-OH	97	100
3-Cl-4-OH	100	100
2-I (Y=H)		
3-I(Y=H)	-- ^b	-- ^b
4-I (Y=H)		

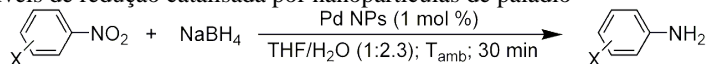
^a Todas as reações foram realizadas utilizando 0,05 mmol do composto nitro aromático, 1 mol % de catalisador Pd NPs, 11 equivalentes de NaBH₄ e 9,9 mL de THF/H₂O (1:2.3). ^b No caso dos iodo-nitrobenzenos, os valores de seletividade não foram apresentados pois foi obtida uma mistura complexa produtos.

Embora catalisadores de paládio sejam conhecidos por exibir uma elevada tendência em catalisar a substituição do halogênio (CHEN *et al.*, 2007; LEGER *et al.*, 2007; LU *et al.*, 2013; BHATTACHARJYA *et al.*, 2015), neste trabalho foram obtidos produtos desalogenados apenas com derivados de iodo e, em menor proporção, com nitro aromáticos substituídos com bromo. Por outro lado, estes resultados não podem ser considerados como uma desvantagem do catalisador, já que são encontrados na literatura trabalhos envolvendo o desenvolvimento de catalisadores para reações de desalogenação (BHATTACHARJYA *et al.*, 2015).

Finalmente, foi avaliada a redução de compostos nitro aromáticos substituídos que continham grupos passíveis de também serem reduzidos pelo NaBH₄, Tabela 10. No caso da reação de redução da 4-nitroacetofenona foi obtida uma mistura de 4-aminoacetofenona e 4-aminoestireno. Na redução dos nitrobenzaldeídos foi observado que, além da redução do grupo nitro, a função aldeído também foi reduzida, ocorrendo a formação do álcool aminobenzílico correspondente.

Especificamente na redução do 2-nitrobenzaldeído, uma pequena quantidade de *N*-fenilformamida foi detectada como produto secundário.

Tabela 10. Redução de compostos nitro aromáticos com substituintes passíveis de redução catalisada por nanopartículas de paládio^a



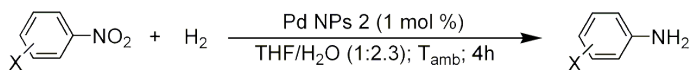
Substituinte Reagente	Substituinte Produto	Pd NPs 1 Seletividade % ^b	Pd NPs 2 Seletividade % ^b
4-COCH ₃	4-COCH ₃	43	40
2-CHO	2-CH ₂ OH	92	87
3-CHO	3-CH ₂ OH	100	100
4-CHO	4-CH ₂ OH	100	100

^a Todas as reações foram realizadas utilizando 0,05 mmol do composto nitro aromático, 1 mol % de catalisador Pd NPs, 11 equivalentes de NaBH₄ e 9,9 mL de THF/H₂O (1:2.3).

A redução de compostos nitro aromáticos com agentes redutores mais brandos também foi avaliada: a hidroquinona e o ácido fórmico acarretaram a precipitação das nanopartículas; o formato de amônio mostrou-se incapaz de reduzir o grupo nitro na presença de Pd NPs 2, mesmo após 20 h em tais condições. Com a utilização do gás hidrogênio, as Pd NPs 2 mostraram boas conversões e seletividade para a redução de uma variedade de compostos nitro aromáticos (Tabela 11).

Quando comparados os resultados obtidos com as nanopartículas de paládio sintetizadas em micelas reversas com nanopartículas de paládio sintetizadas em meio aquoso (APÊNDICE XI-XIV) observa-se que as nanopartículas sintetizadas em micelas reversas apresentam melhores conversões e seletividades. Além disso, as nanopartículas sintetizadas em água precipitam quando se utiliza H₂ como redutor, comprovando a estabilidade e facilidade de uso das nanopartículas sintetizadas em micelas reversas.

Tabela 11. Redução de compostos nitro aromáticos por H₂ utilizando como catalisador Pd NPs 2^a



Substituinte Reagente	Substituinte Produto	Conversão ^d %	TON
--------------------------	-------------------------	-----------------------------	-----

H	H		
4-OH	4-OH		
4-NH ₂	4-NH ₂		
4-CH ₂ OH	4-CH ₂ OH	100 %	100
4-COCH ₃	4-COCH ₃		
4-Br	4-H		

^a Todas as reações foram realizadas utilizando 0,05 mmol do composto nitro aromático, 1 mol % de catalisador Pd NPs, 4 bar de H₂ e 9,9 mL de THF/H₂O (1:2.3).

5 CONCLUSÃO

Os surfactantes dipolares iônicos ImS3-n mostraram-se capazes de formar micelas normais e reversas sem a necessidade de um co-surfactante. Além disso, eles foram capazes de estabilizar nanopartículas metálicas em meios aquoso e orgânico.

À temperatura ambiente e em água pura, a solubilidade destes surfactantes foi muito baixa. Porém em soluções salinas, a solubilidade destes aumentou, permitindo a caracterização das micelas normais à temperatura ambiente. Os valores de *cmc* obtidos mostraram-se condizentes com a regra de Kleven, ou seja, estes valores dependem do tamanho da cadeia alquílica. A adição de NaClO_4 as soluções micelares alterou o potencial zeta das soluções dos surfactantes ImS3-10, ImS3-12, e ImS3-14, indicando que o ânion ClO_4^- interage fortemente com a interface micelar.

Estes surfactantes, em especial o ImS3-14, foram capazes de formar micelas reversas em clorofórmio sem a necessidade de se adicionar um co-surfactante. Essas micelas reversas solubilizaram alíquotas de soluções salinas e os w_0 máximos obtidos foram dependentes do tipo e concentração de sal adicionado. Isto ocorre pois a presença do grupo imidazólio permite a formação de uma película interfacial rígida e mais estável, aumentando a capacidade de solubilizar água. A análise dos espectros de absorção no infravermelho permitiu detectar quatro diferentes estados das moléculas de água: moléculas de água da região interfacial que interagem com a fase orgânica, ligada ao anel imidazólio e ao grupo sulfonato, residente próximo a cabeça polar hidratada e presente no *core* micelar.

As micelas reversas do surfactante ImS3-14 mostraram-se capazes de estabilizar nanopartículas de paládio em meio orgânico. Estas nanopartículas apresentaram uma estreita distribuição de tamanho com o diâmetro obtido sendo influenciado pelo w_0 de síntese. A quantificação por EDXRF apresentou boa correlação com os valores teóricos e os obtidos por FAAS. Após a remoção do clorofórmio e redissolução do pó obtido em solução salina de NaCl , estas apresentaram boa estabilidade, sem sinais de agregação.

A redução de 4-nitrofenol à 4-aminofenol pelo NaBH_4 catalisada pelas nanopartículas de paládio foi examinada por meio de técnicas de

UV-Vis e espectroscopia de massa com ionização por electrospray. Assim, foi possível entender que a reação de redução procede via intermediários nitroso e hidroxilamina e que as moléculas de intermediários deixam a superfície da nanopartícula, com a reação ocorrendo em etapas, com a adsorção e a dessorção das moléculas sendo observadas em cada etapa da reação. Os parâmetros de ativação obtidos mostram que os mecanismos apresentam semelhanças para a maioria dos catalisadores de paládio relatados na literatura, com entalpias de ativação menores sendo compensadas por entropias de ativação mais negativas. Como resultado, a reação de redução do 4-nitrofenol é termicamente compensada e as constantes de velocidade para a maioria dos sistemas envolvendo nanopartículas de paládio apresentam valores similares.

As nanopartículas de paládio mostraram-se eficientes na redução de nitro aromáticos substituídos na presença de NaBH_4 , com uma elevada conversão e boa seletividade. Os substituintes tiveram pouco ou nenhum efeito sobre a reatividade ou seletividade e não foi detectado a presença de produtos hidroxilamina. Produtos azo foram observados em quantidades significativas apenas nas reações de nitro aromáticos com substituintes iodo, indicando que neste sistema as reações procedem majoritariamente pela rota indireta. A redução com $\text{H}_{2(g)}$ apresentou boa conversão e seletividade, sem nenhum sinal de produtos hidroxilamina.

6 PERSPECTIVAS

Neste trabalho, foram avaliadas as propriedades físico-químicas das micelas normais e reversas dos surfactantes ImS3-*n* bem como a atividade catalítica da nanopartículas de paládio sintetizadas em micelas reversas do surfactante ImS3-14 na reação de redução de compostos nitro aromáticos e foi observado que estas apresentaram excelentes resultados nesse tipo de reação.

Como perspectivas futuras, podemos citar:

- Investigar a influência do aumento do espaçador metilênico entre o anel imidazólio e o grupo sulfonato nas propriedades físico-químicas dessa classe de surfactantes.
- Investigar a síntese de nanopartículas metálicas de outros metais utilizando as micelas reversas do surfactante ImS3-14 e avaliar suas atividade catalíticas em diferentes reações orgânicas.
- Avaliar o uso das nanopartículas de paládio em reações de hidrólise de ésteres de fosfato utilizando boroidreto de sódio.

7 REFERÊNCIAS

AIKEN, J. D.; FINKE, R. G.. A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A – Chemical*, 145, 1-44, 1999.

ALIVISATOS, A. P. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. *Science*, 271, 933-937, 1996.

ANSLYN, E. V.; DOUGHERTY, D. A. Energy surfaces and kinetics analyses. In: *Modern Physical Organic Chemistry*, University Science Books, 2005.

ARAI, N.; ONODERA, N.; DEKITA, A.; HORI, J.; OHKUMA, T. Hydrogenation of nitroarenes with palladium nanoparticles stabilized by alkyne derivatives in homogeneous phase. *Tetrahedron Letters*, 56, 3913-3915, 2015.

ARBAIN, R.; OTHMAN M.; PALANIANDY, S. Preparation of iron oxide nanoparticles by mechanical milling. *Minerals Engineering*, 24, 1-9, 2011.

ASTER, N. (2015). World aniline production to go beyond 5.62 million tonnes in 2016, according to in-demand report by merchant research & consulting. Acessada em <http://www.prweb.com/releases/2014/05/prweb11824259.htm>, 29/09/2015.

ASTRUC, D.; LU, F.; ARANZAES, J. R. Nanoparticles as recyclable catalysts: The frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis. *Angewandte Chemie-International Edition*, 44, 7852-7872, 2005.

BAPTISTA, M. S.; CUCCOVIA, I.; CHAIMOVICH, H.; POLITI, M. J.; REED, W. F. Electrostatic properties of zwitterionic micelles. *Journal of Physical Chemistry*, 96, 6442-6449, 1992.

BELIAKOVA, O. A.; SLOVOKHOTOV, Y. L. Structures of large transition metal clusters. *Russian Chemical Bulletin*, 52, 2299-2327, 2003.

BHATTACHARJYA, A.; KLUMPHU P.; LIPSHUTZ. B. H. Ligand-free, palladium-catalyzed dihydrogen generation from TMDS: dehalogenation of aryl halides on water. *Organic Letters*, 17, 1122-1125, 2015.

BHUI, D. K.; BAR, H.; SARKAR, P.; SAHOO, G. P.; DE S. P.; MISRA, A. Synthesis and UV-Vis spectroscopic study of silver nanoparticles in aqueous SDS solution. *Journal of Molecular Liquids*, 145, 33-37, 2009.

BINGWA, N.; MEIJBOOM, R. Kinetic evaluation of dendrimer-encapsulated palladium nanoparticles in the 4-nitrophenol reduction reaction. *Journal of Physical Chemistry C*, 118, 19849-19858, 2014.

BONNEMANN, H.; RICHARDS, R. M. Nanoscopic metal particles - Synthetic methods and potential applications. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 10, 2455-2480, 2001.

BOUTONNET, M.; KIZLING, J.; STENIUS P. The preparation of monodisperse colloidal metal particles from micro-emulsions. *Colloids and Surfaces*, 5, 209-225, 1982.

BRU, R.; SANCHEZ-FERRER, A.; GARCIA-CARMONA F. Kinetic-models in reverse micelles. *Biochemical Journal*, 310, 721-739, 1995.

BUNTON, C. A.; NOME, F.; QUINA, F. H.; ROMSTED, L. S. Ion binding and reactivity at charged aqueous interfaces. *Accounts of Chemical Research*, 24, 357-364, 1991.

BURDA, C.; CHEN, X. B.; NARAYANAN, R.; EL-SAYED, M. A. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes." *Chemical Reviews*, 105, 1025-1102, 2005.

CALO, V.; NACCI, A.; MONOPOLI, A.; MONTINGELLI, F. Pd nanoparticles as efficient catalysts for Suzuki and Stille coupling

reactions of aryl halides in ionic liquids. *Journal of Organic Chemistry*, 70, 6040-6044, 2005.

CAPEK, I. Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 110, 49-74, 2004.

CHA, D. Y., PARRAVAN. G. Surface reactivity of supported gold. 1. Oxygen transfer between CO and CO₂. *Journal of Catalysis*, 18, 200, 1970.

CHANDRAPPA, S.; VINAYA, K.; RAMAKRISHNAPPA, T.; RANGAPPA, K. S. An efficient method for aryl nitro reduction and cleavage of azo compounds using iron powder/calcium chloride. *Synlett*, 20, 3019-3022, 2010.

CHEN, J.; ZHANG, Y.; YANG, L.; ZHANG, X.; LIU, J.; LI, L.; ZHANG, H. A practical palladium catalyzed dehalogenation of aryl halides and alpha-haloketones. *Tetrahedron*, 63, 4266-4270, 2007.

CHEVALIER, Y.; KAMENKA, N.; CHORRO, M.; ZANA, R. Aqueous solutions of zwitterionic surfactants with varying carbon number of the intercharge group. 3. Intermicellar interactions. *Langmuir*, 12, 3225-3232, 1996.

CHEVALIER, Y.; STORET, Y.; POURCHET, S.; LEPERCHEC, P. Tensioactive properties of zwitterionic carboxybetaine amphiphiles. *Langmuir*, 7, 848-853, 1991.

Chevalier, Y.; Zemb, T. The structure of micelles and microemulsions. *Reports on Progress in Physics*, 53, 279-371, 1990.

CHINCHILLA, R.; NAJERA, C. The Sonogashira reaction: A booming methodology in synthetic organic chemistry. *Chemical Reviews*, 107, 874-922, 2007.

CHINCHILLA, R.; NAJERA, C. Chemicals from alkynes with palladium catalysts. *Chemical Reviews*, 114, 1783-1826, 2014.

CORMA, A.; CONCEPCION, P.; SERNA, P. A different reaction pathway for the reduction of aromatic nitro compounds on gold catalysts. *Angewandte Chemie*, 46, 7266-7269, 2007.

CORNELIO, B.; SAUNDERS, A. R.; SOLOMONSZ, W. A.; LARONZE-COCHARD, M.; FONTANA, A.; SAPI, J.; KHLOBYSTOV, A. N.; RANCE, G. A. Palladium nanoparticles in catalytic carbon nanoreactors: the effect of confinement on Suzuki-Miyaura reactions. *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 3918-3927, 2015.

CROOKS, R. M.; ZHAO, M. Q.; SUN, L.; CHECHIK, V.; YEUNG, L. K. Dendrimer-encapsulated metal nanoparticles: Synthesis, characterization, and applications to catalysis. *Accounts of Chemical Research*, 34, 181-190, 2001.

CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO V. L.; O'CONNOR, C. J. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. *Chemical Reviews*, 104, 3893-3946, 2004.

DALTIN, D. In: *Tensoativos: química, propriedades e aplicações*. São Paulo, Edgard Blücher, 2012.

DE, T. K.; MAITRA, A. Solution behavior of aerosol Ot in nonpolar-solvents. *Advances in Colloid and Interface Science*, 59, 95-193, 1995.

DELL'ANNA, M. M.; CAPODIFERRO, V. F.; MALI, M.; MANNO, D.; COTUGNO, P.; MONOPOLI, A.; MASTRORILLI, P. Highly selective hydrogenation of quinolines promoted by recyclable polymer supported palladium nanoparticles under mild conditions in aqueous medium. *Applied Catalysis A – General*, 481: 89-95, (2014).

DRINKEL, E.; SOUZA, F. D.; FIEDLER, H. D.; NOME, F. The chameleon effect in zwitterionic micelles: Binding of anions and cations and use as nanoparticle stabilizing agents. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 18, 26-34, 2013.

DRINKEL, E. E.; CAMPEDELLI, R. R.; MANFREDI, A. M.; FIEDLER, H. D.; NOME, F. Zwitterionic surfactant stabilized palladium nanoparticles as catalysts in the hydrogen transfer reductive

amination of benzaldehydes. *Journal of Organic Chemistry*, 79, 2574-2579, 2014.

DUTTA, B.; OMAR, S.; NATOUR, S.; ABU-REZIQ, R. Palladium nanoparticles immobilized on magnetic nanoparticles: An efficient semi-heterogeneous catalyst for carbonylation of aryl bromides. *Catalysis Communications*, 61, 31-36, 2015.

EASTOE, J.; HOLLAMBY, M. J.; HUDSON, L. Recent advances in nanoparticle synthesis with reversed micelles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 128, 5-15, 2006.

EL SEOUD, O. A.; NOVAKI, L. P. Water solubilization by surfactant aggregates in organic solvents: Limitations of the multi state water model. *Horizons 2000 - Aspects of Colloid and Interface Science at the Turn of the Millenium*, 109, 42-48, 1998.

ERIKSSON, S.; NYLEN, U.; ROJAS, S.; BOUTONNET, M. Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis. *Applied Catalysis A – General*, 265, 207-219, 2004.

ESUMI, K.; MIYAMOTO, K.; YOSHIMURA, T. Comparison of PAMAM-Au and PPI-Au nanocomposites and their catalytic activity for reduction of 4-nitrophenol. *Journal of Colloid and Interface Science*, 254, 402-405, (2002).

EVANS, D. F. Self-organization of amphiphiles. *Langmuir*, 4, 3-12, 1988.

EVANS, D. F.; NINHAM, B. W. Molecular forces in the self-organization of amphiphiles. *Journal of Physical Chemistry*, 90, 226-234, 1986.

FADHEL, A. Z.; POLLET, P.; LIOTTA, C. L.; ECKERT, C. A. Combining the benefits of homogeneous and heterogeneous catalysis with tunable solvents and nearcritical water. *Molecules*, 15, 8400-8424, 2010.

FARNETTI, E.; DI MONTE, R.; KASPAR, J. Homogeneous and heterogeneous catalysis. *Inorganic and Bio-Inorganic Chemistry*. I. Bertin. II: 50-85, (2009).

FARRUKH, M. A.; BEBER, R. C.; PRIEBE, J. P.; SATNAMI, M. L.; MICKE, G. A.; COSTA, A. C. O.; FIEDLER, H. D.; BUNTON, C. A.; NOME F. Reactivity and models for anion distribution: specific iodide binding to sulfobetaine micelles. *Langmuir*, 24, 12995-13000, 2008.

FIEDLER, H. D.; DRINKEL, E. E.; ORZECOVICZ, B.; LEOPOLDINO, E. C.; SOUZA, F. D.; ALMERINDO, G. I.; C. PERDONA, C.; NOME, F. Simultaneous nondestructive analysis of palladium, rhodium, platinum, and gold nanoparticles using energy dispersive X-ray fluorescence. *Analytical Chemistry*, 85, 10142-10148, 2013.

FREESTONE, I.; MEEKS N.; SAX, M.; C. HIGGITT. The Lycurgus Cup - A roman nanotechnology. *Gold Bulletin*, 40, 270-277, 2007.

GIRARD, C.; DUJARDIN, E. Near-field optical properties of top-down and bottom-up nanostructures. *Journal of Optics a-Pure and Applied Optics*, 8, 73-S86, 2006.

GLANGCHAI, L. C.; CALDORERA-MOORE, M.; SHI L., ROY K. Nanoimprint lithography based fabrication of shape-specific, enzymatically-triggered smart nanoparticles. *Journal of Controlled Release*, 125, 263-272, 2008.

GOESMANN, H.; C. FELDMANN. Nanoparticulate functional materials. *Angewandte Chemie-International Edition*, 49, 1362-1395, 2010.

HERRMANN, K. W. Micellar properties of some zwitterionic surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 22, 352-359, 1966.

HERVES, P.; PEREZ-LORENZO, M.; LIZ-MARZAN, L. M.; DZUBIELLA, J.; LUEM. BALLAUFF, Y. Catalysis by metallic nanoparticles in aqueous solution: model reactions. *Chemical Society Reviews*, 41, 5577-5587, 2012.

HOU, W. B.; N. DEHM, A.; SCOTT, R. W. J. Alcohol oxidations in aqueous solutions using Au, Pd, and bimetallic AuPd nanoparticle catalysts. *Journal of Catalysis*, 253, 22-27, 2008.

HRENOVIC, J.; IVANKOVIC, T. Toxicity of anionic and cationic surfactant to *Acinetobacter junii* in pure culture. *Central European Journal of Biology*, 2, 405-414, 2007.

HUANG, S. H.; LIU, C. H.; YANG, C. M. Efficient ligand-free Hiyama cross-coupling reaction catalyzed by functionalized SBA-15-supported Pd nanoparticles. *Green Chemistry*, 16, 2706-2712, 2014.

HUIBERS, P. D. T. Quantum-chemical calculations of the charge distribution in ionic surfactants. *Langmuir*, 15, 7546-7550, 1999.

HULTEEN, J. C.; TREICHEL, D. A.; SMITH, M. T.; DUVAL, M. L.; JENSEN, T. R.; VAN DUYNE, R. P. Nanosphere lithography: Size-tunable silver nanoparticle and surface cluster arrays. *Journal of Physical Chemistry B*, 103, 3854-3863, 1999.

KAMENKA, N.; CHORRO, M.; CHEVALIER, Y.; LEVY, H.; ZANA, R. Aqueous-solutions of zwitterionic surfactants with varying carbon number of the intercharge group. 2. Ion-binding by the micelles. *Langmuir*, 11, 4234-4240, 1995.

KANICKY, J. R.; LOPEZ-MONTILLA, J-C.; PANDEY, S.; SHAH, D. O. Surface Chemistry in the Petroleum Industry. In: Holmberg, K. (ed.). *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*, New York, John Wiley & Sons, 2001.

KELLY, S. M.; LIPSHUTZ, B. H. Chemoselective reductions of nitroaromatics in water at room temperature. *Organic Letters*, 16, 98-101, 2014.

KLEVENS, H. B. Structure and aggregation in dilute solutions of surface active agents. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 30, 74-80, 1953.

KRAYNOV, A.; MÜLLER, T. E. Concepts for the stabilization of metal nanoparticles in ionic liquids. In: HANDY, S. *Applications of Ionic Liquids in Science and Technology*. [s.l.], InTech, 2011.

LAMER, V. K.; DINEGAR, R. H. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *Journal of the American Chemical Society*, 72, 4847-4854, 1950.

LANGEVIN, D. Micelles and microemulsions. *Annual Review of Physical Chemistry*, 43, 341-369, 1992.

LARA, P., PHILIPPOT, K. The hydrogenation of nitroarenes mediated by platinum nanoparticles: an overview. *Catalysis Science & Technology*, 4, 2445-2465, 2014.

LEGER, B.; NOWICKI, A.; ROUCOUX, A.; ROLLAND, J. P. Competitive hydrogenation/dehalogenation of halogenoarenes with surfactant-stabilized aqueous suspensions of rhodium and palladium colloids: A major effect of the metal nature. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 266, 221-225, 2007.

LEMYRE, J. L.; LAMARRE, S.; BEAUPRE, A.; RITCEY, A. M. A New approach for the characterization of reverse micellar systems by dynamic light scattering. *Langmuir*, 26, 10524-10531, 2010.

LIN, C. K.; LIN, Y. G.; WU, T. P.; BARKHOLTZ, H. M.; LIN, Q. Y.; WEI, H. J.; BREWE, D. L.; MILLER, J. T.; LIU, D. J.; REN, Y.; ITO, Y.; XU, T. Direct synthesis of bimetallic Pd3Ag nanoalloys from bulk Pd3Ag alloy. *Inorganic Chemistry*, 51, 13281-13288, 2012.

LINHARDT, R.; KAINZ, Q. M.; GRASS, R. N.; STARK, W. J.; REISER, O. Palladium nanoparticles supported on ionic liquid modified, magnetic nanobeads - recyclable, high-capacity catalysts for alkene hydrogenation. *Rsc Advances*, 4, 8541-8549, 2014.

LIU, Y. S.; DONG, Z. P.; LI, X. L.; LE, X. D.; ZHANG, W.; MA, J. T. Aqueous-phase hydrodechlorination and further hydrogenation of chlorophenols to cyclohexanone in water over palladium nanoparticles modified dendritic mesoporous silica nanospheres catalyst. *Rsc Advances*, 5, 20716-20723, 2015.

LU, Y. M.; ZHU, H. Z.; LI, W. G.; HU, B.; YU, S. H. Size-controllable palladium nanoparticles immobilized on carbon nanospheres for nitroaromatic hydrogenation. *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 3783-3788, 2013.

MACKIEWICZ, M. R.; AYRES, B. R.; REED, S. M. Reversible, reagentless solubility changes in phosphatidylcholine-stabilized gold nanoparticles. *Nanotechnology*, 19, 2008.

MAHATA, A.; RAI, R. K.; CHOUDHURI, I.; SINGH, S. K.; PATHAK, B. Direct vs. indirect pathway for nitrobenzene reduction reaction on a Ni catalyst surface: a density functional study. *Physical chemistry chemical physics*, 16, 26365-26374, 2014.

MALUENDA, I.; NAVARRO, O. Recent developments in the Suzuki-Miyaura reaction: 2010-2014. *Molecules*, 20, 7528-7557, 2015.

MANDALI, P. K.; CHAND, D. K. Palladium nanoparticles catalyzed Suzuki cross-coupling reactions in ambient conditions. *Catalysis Communications*, 31, 16-20, 2013.

MANDALI, P. K.; CHAND, D. K. Palladium nanoparticles catalyzed Sonogashira reactions for the one-pot synthesis of symmetrical and unsymmetrical diarylacetylenes. *Catalysis Communications*, 47, 40-44, 2014.

MANIASSO, N. Micellar media in analytical chemistry. *Quimica Nova*, 24, 87-93, 2001.

MARTE, L.; BEBER, R. C.; FARRUKH, M. A.; MICKE, G. A.; COSTA, A. C. O.; GILLITT, N. D.; BUNTON, C. A.; DI PROFIO, P.; SAVELLIE, G.; NOME F. Specific anion binding to sulfobetaine micelles and kinetics of nucleophilic reactions. *Journal of Physical Chemistry B* 111, 9762-9769, 2007.

MARTINEZ, A. V.; INVERNIZZI, F.; LEAL-DUASO, A.; MAYORAL, J. A.; GARCIA, J. I. Microwave-promoted solventless Mizoroki-Heck reactions catalysed by Pd nanoparticles supported on laponite clay. *Rsc Advances*, 5, 10102-10109, 2015.

MEHTA, S. K. S., S.; MEHTA, N.; CAMEOTRA, S. S. Biomimetic amphiphiles: properties and potential use. In: Sen, R. *Biosurfactants*. New York, Springer, 104-107, 2010.

MIAO, H.; WANG, F. H.; ZHOU, S. L.; ZHANG, G. C.; LI, Y. Palladium-catalyzed Hiyama coupling reaction of arylsulfonyl hydrazides under oxygen. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 13, 4647-4651, 2015.

MYERS, D. *Surfactants science and technology*. 3^a ed., Hoboken, John Wiley & Sons, 2006.

NALECZ-JAWECKI, G.; GRABINSKA-SOTA, E.; NARKIEWICZ, P. The toxicity of cationic surfactants in four bioassays. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 54, 87-91, 2003.

NARAYANAN, K. B.; SAKTHIVEL, N. Heterogeneous catalytic reduction of anthropogenic pollutant, 4-nitrophenol by silver-bionanocomposite using *Cylindrocladium floridanum*. *Bioresource technology*, 102, 10737-10740, 2011.

NASROLLAHZADEH, M.; SAJADI, S. M.; HONARMAND, E.; MAHAM, M. Preparation of palladium nanoparticles using *Euphorbia thymifolia* L. leaf extract and evaluation of catalytic activity in the ligand-free Stille and Hiyama cross-coupling reactions in water. *New Journal of Chemistry*, 39, 4745-4752, 2015.

NEMANASHI, M.; MEIJBOOM, R. Synthesis and characterization of Cu, Ag and Au dendrimer-encapsulated nanoparticles and their application in the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol. *Journal of Colloid and Interface Science*, 389, 260-267, 2013.

NITSCHKE, M.; PASTORE, G. M. Biosurfactants: Properties and applications. *Quimica Nova* 25, 772-776, 2002.

NOH, J. H.; MEIJBOOM, R. Catalytic evaluation of dendrimer-templated Pd nanoparticles in the reduction of 4-nitrophenol using Langmuir-Hinshelwood kinetics. *Applied Surface Science*, 320, 400-413, 2014.

NOVAKI, L. P.; EL SEOUD, O. A. A Fourier transform infrared study on the structure of water solubilized by reverse aggregates of sodium and magnesium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinates in organic solvents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 202, 391-398, 1998.

OLIVEIRA, R. L.; HE, W.; GEBBINK, R. J. M. K.; DE JONG, K. P. Palladium nanoparticles confined in thiol-functionalized ordered mesoporous silica for more stable Heck and Suzuki catalysts. *Catalysis Science & Technology*, 5, 1919-1928, 2015.

ONORI, G.; SANTUCCI, A. Ir investigations of water-structure in aerosol Ot reverse micellar aggregates. *Journal of Physical Chemistry*, 97, 5430-5434, 1993.

OTT, L. S.; HORNSTEIN, B. J.; FINKE, R. G. A test of the transition-metal nanocluster formation and stabilization ability of the most common polymeric stabilizer, poly(vinylpyrrolidone), as well as four other polymeric protectants. *Langmuir*, 22, 9357-9367, 2006.

PACHON, L. D.; ROTHENBERG, G. Transition-metal nanoparticles: synthesis, stability and the leaching issue. *Applied Organometallic Chemistry*, 22, 288-299, 2008.

PADOVANI, S.; CHADO, I.; SCHEURER, F.; BUCHER, J. P. Transition from zero-dimensional superparamagnetism to two-dimensional ferromagnetism of Co clusters on Au(111). *Physical Review B*, 59, 11887-11891, 1999.

PARRAVAN, G. Surface reactivity of supported gold. 2. Hydrogen transfer between benzene and cyclohexane. *Journal of Catalysis*, 18, 320-&, 1970.

PASZTI, Z.; PETO, G.; HORVATH, Z., E.; GESZTI, O.; KARACS, A.; GUCZI, L. Nanoparticle formation induced by low-energy ion bombardment of island thin films. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 76, 577-587, 2003.

PEREZ-LORENZO, M. Palladium nanoparticles as efficient catalysts for suzuki cross-coupling reactions. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 3, 167-174, 2012.

PLANELLAS, M.; MOGLIE, Y.; ALONSO, F.; YUS, M.; PLEIXATS, R.; SHAFIR, A. Heck, Sonogashira, and Hiyama reactions catalyzed by palladium nanoparticles stabilized by tris-imidazolium salt. *European Journal of Organic Chemistry*, 2014, 3001-3008, 2014.

POLSHETTIWAR, V.; Asefa, T. Introduction to Nanocatalysis. In: _____; _____; HUTCHINGS, G. (ed.) *Nanocatalysis: Synthesis and Applications*. Hoboken, John Wiley & Sons, 2013.

POPAT, V. P. N. Kinetic study of bechamp process for p-nitrotoluene reduction to p-toluidine. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 4, 401-405, 2013.

PRADHAN, N.; PAL, A.; PAL, T. Silver nanoparticle catalyzed reduction of aromatic nitro compounds. *Colloids and Surfaces A - Physicochemical and Engineering Aspects*, 196, 247-257, 2002.

PRIEBE, J. P.; SATNAMI, M. L.; TONDO, D. W.; SOUZA, B. S.; PRIEBE, J. M.; MICKE, G. A.; COSTA, A. C. O. ; FIEDLER, H. D.; BUNTON, C. A.; NOME, F. The chameleon-like nature of zwitterionic micelles: The intrinsic relationship of anion and cation binding in sulfobetaine micelles. *Journal of Physical Chemistry B*, 112, 14373-14378, 2008.

PRIEBE, J. P.; SOUZA, B. S.; MICKE, G. A.; COSTA, A. C. O.; FIEDLER, H. D.; BUNTON, C. A.; NOME, F. Anion-specific binding to n-hexadecyl phosphorylcholine micelles. *Langmuir*, 26, 1008-1012, 2010.

PRIEBE, J. P.; SOUZA, F. D.; SILVA, M.; TONDO, D. W.; PRIEBE, J. M.; MICKE, G. A.; COSTA, A. C. O.; BUNTON, C. A.; QUINA F. H.; FIEDLER, H. D.; NOME, F. The chameleon-like nature of zwitterionic micelles: effect of cation binding. *Langmuir*, 28, 1758-1764, 2012.

QI, L. Synthesis of inorganic nanostructures in reverse micelles. In: P. Somasundaran (ed.). *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. Boca Raton, Taylor & Francis, 2006.

QIAO, K.; SUGIMURA, R.; BAO, Q. X.; TOMIDA, D.; YOKOYAMAL, C. An efficient Heck reaction in water catalyzed by palladium nanoparticles immobilized on imidazolium-styrene copolymers. *Catalysis Communications*, 9, 2470-2474, 2008.

RANU, B. C.; SAHA, D.; KUNDU, D.; MUKHERJEE, N. Aryl carbon-heteroatom coupling reactions using nanomatal catalyst. In: POLSHETTIWAR, V.; Asefa, T.; HUTCHINGS, G. (ed.) *Nanocatalysis: Synthesis and Applications*. Hoboken, John Wiley & Sons, 2013.

REETZ, M. T.; HELBIG, W. Size-selective synthesis of nanostructured transition-metal clusters. *Journal of the American Chemical Society*, 116, 7401-7402, 1994.

Robb, D. T.; Privman, V. Model of nanocrystal formation in solution by burst nucleation and diffusional growth. *Langmuir*, 24, 26-35, 2008.

RODUNER, E. Size matters: why nanomaterials are different. *Chemical Society Reviews*, 35, 583-592, 2006.

ROSEN, M. J. *Surfactants and interfacial phenomena*. Hoboken, NJ, John Wiley & Sons, 2004.

ROSSIGNOL, C.; ARRIL, S.; MORFIN, F.; PICCOLO, L.; CAPS, V.; ROUSSET, J. L. Selective oxidation of CO over model gold-based catalysts in the presence of H₂. *Journal of Catalysis*, 230, 476-483, 2005.

SAHA, S.; PAL, A.; KUNDU, S.; BASU, S.; PAL, T. Photochemical green synthesis of calcium-alginate-stabilized Ag and Au nanoparticles and their catalytic application to 4-nitrophenol reduction. *Langmuir*, 26, 2885-2893, 2010.

SANCHEZ-DOMINGUEZ, M.; BOUTONNET, M.; SOLANS, C. A novel approach to metal and metal oxide nanoparticle synthesis: the oil-

in-water microemulsion reaction method. *Journal of Nanoparticle Research*, 11, 1823-1829, 2009.

SANCHEZ-DOMINGUEZ, M.; PEMARTIN, K.; BOUTONNET, M. Preparation of inorganic nanoparticles in oil-in-water microemulsions: A soft and versatile approach. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 17, 297-305, 2012.

SCHRAMM, L. L.; MARANGONI, D. G. Surfactants and theirs solutions: basic principles. In: SCHRAMM, L. L. *Surfactants: fundamentals and applications in the petroleum industry*. Cambridge, Cambridge University Press, 2000.

SIGNORI, A. M.; SANTOS, K. D.; EISING, R.; ALBUQUERQUE, B. L.; GIACOMELLI, F. C.; DOMINGOS, J. B. Formation of Catalytic Silver Nanoparticles Supported on Branched Polyethyleneimine Derivatives. *Langmuir*, 26, 17772-17779, 2010.

SILBER, J. J.; BIASUTTI, A.; ABUIN, E.; LISSI, E. Interactions of small molecules with reverse micelles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 82, 189-252, 1999.

SOUZA, B. S.; LEOPOLDINO, E. C.; TONDO, D. W.; DUPONT, J.; NOME, F. Imidazolium-based zwitterionic surfactant: a new amphiphilic Pd nanoparticle stabilizing agent. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 28, 833-840, 2012a.

SOUZA, F. D.; SOUZA, B. S.; TONDO, D. W.; LEOPOLDINO, E. C.; FIEDLER, H. D., NOME, F. Imidazolium-Based Zwitterionic Surfactants: Characterization of Normal and Reverse Micelles and Stabilization of Nanoparticles. *Langmuir*, 31, 3587-3595, 2015.

SRIMANI, D.; SAWOO, S.; SARKAR, A. Convenient synthesis of palladium nanoparticles and catalysis of hiyama coupling reaction in water. *Organic Letters*, 9, 3639-3642, 2007.

SUBASHCHANDRABOSE, S. R.; MEGHARAJ, M.; VENKATESWARLU, K.; NAIDU, R. p-nitrophenol toxicity to and its removal by three select soil isolates of microalgae: The role of

antioxidants. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31, 1980-1988, 2012.

SUN, J.; FENG, X. J.; ZHAO, Z. R.; YAMAMOTO, Y.; BAO, M. Carbonylative Stille coupling reactions of benzyl chlorides with allyltributylstannane catalyzed by palladium nanoparticles. *Tetrahedron*, 707166-7171, (2014).

TADROS, T. F. Colloid aspects of cosmetic formulations with particular reference to polymeric surfactants. In: _____. *Colloids in Cosmetics and Personal Care, Volume 4: Colloids and Interface Science*, [s.l.], John Wiley & Sons, 2008.

TADROS, T. F. *An Introduction to Surfactants*. Göttingen, De Gruyter Publishers, 2014.

TANFORD, C. Theory of micelle formation in aqueous-solutions. *Journal of Physical Chemistry*, 78, 2469-2479, 1974.

TEO, B. K.; SLOANE, N. J. A. Magic numbers in polygonal and polyhedral clusters. *Inorganic Chemistry*, 24, 4545-4558, 1985.

TEW, M. W.; JANOUSCH, M.; HUTHWELKER, T.; VAN BOKHOVEN, J. A. The roles of carbide and hydride in oxide-supported palladium nanoparticles for alkyne hydrogenation. *Journal of Catalysis*, 283, 45-54, 2011.

TONDO, D. W. Síntese e estudos físico-químicos de surfactantes Dipolares iônicos. Avaliando o efeito da ligação de íons em micelas zwitteriônicas. 2011. 197 f. Tese (Doutorado em Química). Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

TONDO, D. W.; LEOPOLDINO, E. C.; SOUZA, B. S.; MICKE, G. A.; COSTA, A. C.; FIEDLER, H. D.; BUNTON, C. A.; NOME, F. Synthesis of a new zwitterionic surfactant containing an imidazolium ring. evaluating the chameleon-like behavior of zwitterionic micelles. *Langmuir*, 26, 15754-15760, 2010.

TONDO, D. W.; PRIEBE, J. M.; SOUZA, B. S.; PRIEBE, J. P.; BUNTON, C. A.; NOME, F. The chameleon-like nature of zwitterionic

micelles. Control of anion and cation binding in sulfobetaine micelles. Effects on acid equilibria and rates. *Journal of Physical Chemistry B*, 111, 11867-11869, 2007.

TORI, K.; NAKAGAWA, T. Colloid Chemical Properties of Ampholytic Surfactants .1. Syntheses and Some Properties of Alkyl Betaines. *Kolloid-Zeitschrift and Zeitschrift Fur Polymere*, 187, 44-&, 1963a.

_____. Colloid Chemical Properties of Ampholytic Surfactants .2. Critical Micelle Concentration and Micellar Weight of Octylbetaine. *Kolloid-Zeitschrift and Zeitschrift Fur Polymere*, 188, 47-&, 1963b.

_____. Colloid Chemical Properties of Ampholytic Surfactants .3. Interaction between Water-Soluble Dyes and Ampholytic Surfactants. *Kolloid-Zeitschrift and Zeitschrift Fur Polymere*, 191, 42-&, 1963c.

_____. Colloid Chemical Properties of Ampholytic Surfactants .5. Temperature and Salt Effects on Critical Micelle Concentration of Long-Chain Alkyl Betaine. *Kolloid-Zeitschrift and Zeitschrift Fur Polymere*, 189, 50-&, 1963d.

TORI, K.; NAKAGAWA, T.; KURIYAMA, K. Colloid Chemical Properties of Ampholytic Surfactants .4. Effect of Alkyl Chain Length on Critical Micelle Concentration and Micellar Weight of Long-Chain Alkyl Betaine. *Kolloid-Zeitschrift and Zeitschrift Fur Polymere*, 191, 48-&, 1963.

TOVSTUN, S. A.; RAZUMOV, V. F. Preparation of nanoparticles in reverse microemulsions. *Russian Chemical Reviews*, 80, 953-969, 2011.

TURKEVICH, J.; STEVENSON, P. C.; HILLIER, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discussions of the Faraday Society*, 11, 55, 1951.

USKOKOVIC, V.; DROFENIK, M. Synthesis of materials within reverse micelles. *Surface Review and Letters*, 12, 239-277, 2005.

VEISI, H.; KORDESTANI, D.; FARAJI, A. R. Palladium nanoparticles supported on an organosuperbase dendron-modified mesoporous SBA-

15 as a heterogeneous catalyst in Heck coupling reaction. *Journal of Porous Materials*, 21, 141-148, 2014.

WANG, Z. J.; GHASIMI, S.; LANDFESTER, K.; ZHANG, K. A. I. Photocatalytic Suzuki coupling reaction using conjugated microporous polymer with immobilized palladium nanoparticles under visible light. *Chemistry of Materials*, 27, 1921-1924, 2015.

WESTERHAUS, F. A.; JAGADEESH, R. V.; WIENHOFER, G.; POHL, M. M.; RADNIK, J.; SURKUS, A. E.; RABEAH, J.; JUNGE, K.; JUNGE, H.; NIELSEN, M.; BRUCKNER, A.; BELLER, M. Heterogenized cobalt oxide catalysts for nitroarene reduction by pyrolysis of molecularly defined complexes. *Nature chemistry*, 5, 537-543, 2013.

WIDEGREN, J. A.; FINKE, R. G. A review of soluble transition-metal nanoclusters as arene hydrogenation catalysts. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 191, 187-207, 2003.

WIENHOFER, G.; SORRIBES, I.; BODDIEN, A.; WESTERHAUS, F.; JUNGE, K.; JUNGE, H.; LLUSAR, R.; BELLER, M. General and selective iron-catalyzed transfer hydrogenation of nitroarenes without base. *Journal of the American Chemical Society*, 133, 12875-12879, 2011.

WU, N. Q.; FU, L.; SU, M.; ASLAM, M.; WONG, K. C.; DRAVID, V. P. Interaction of fatty acid monolayers with cobalt nanoparticles. *Nano Letters*, 4, 383-386, 2004.

WU, S. H.; CHEN, D. H. Synthesis of high-concentration Cu nanoparticles in aqueous CTAB solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 273, 165-169, 2004.

WUNDER, S.; LU, Y.; ALBRECHT, M.; BALLAUFF, M. Catalytic activity of faceted gold nanoparticles studied by a model reaction: evidence for substrate-induced surface restructuring. *Acs Catalysis*, 1, 908-916, 2011.

WUNDER, S.; POLZER, F.; LU, Y.; MEI, Y.; BALLAUFF, M. Kinetic analysis of catalytic reduction of 4-nitrophenol by metallic nanoparticles

immobilized in spherical polyelectrolyte brushes. *Journal of Physical Chemistry C*, 114, 8814-8820, 2010.

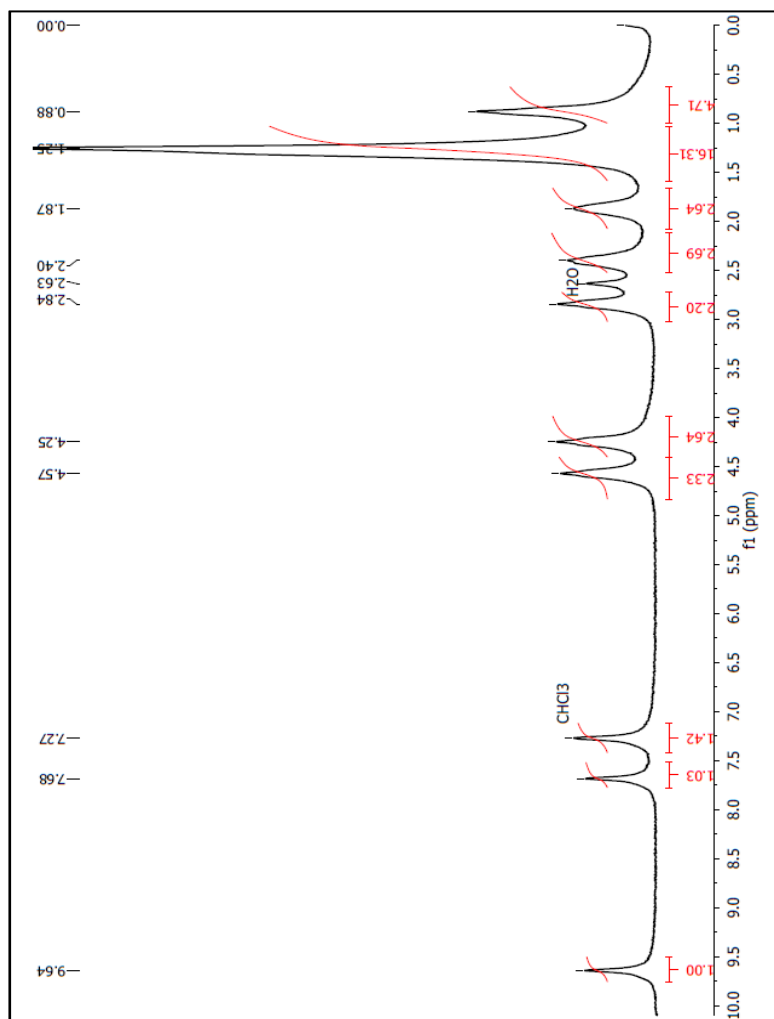
YAN, N.; XIAO, C. X.; KOU, Y. Transition metal nanoparticle catalysis in green solvents. *Coordination Chemistry Reviews*, 254, 1179-1218, 2010.

ZAPP, E.; SOUZA, F. D.; SOUZA, B. S.; NOME, F.; NEVES, A.; VIEIRA, I. C. A bio-inspired sensor based on surfactant film and Pd nanoparticles. *Analyst*, 138, 509-517, 2013.

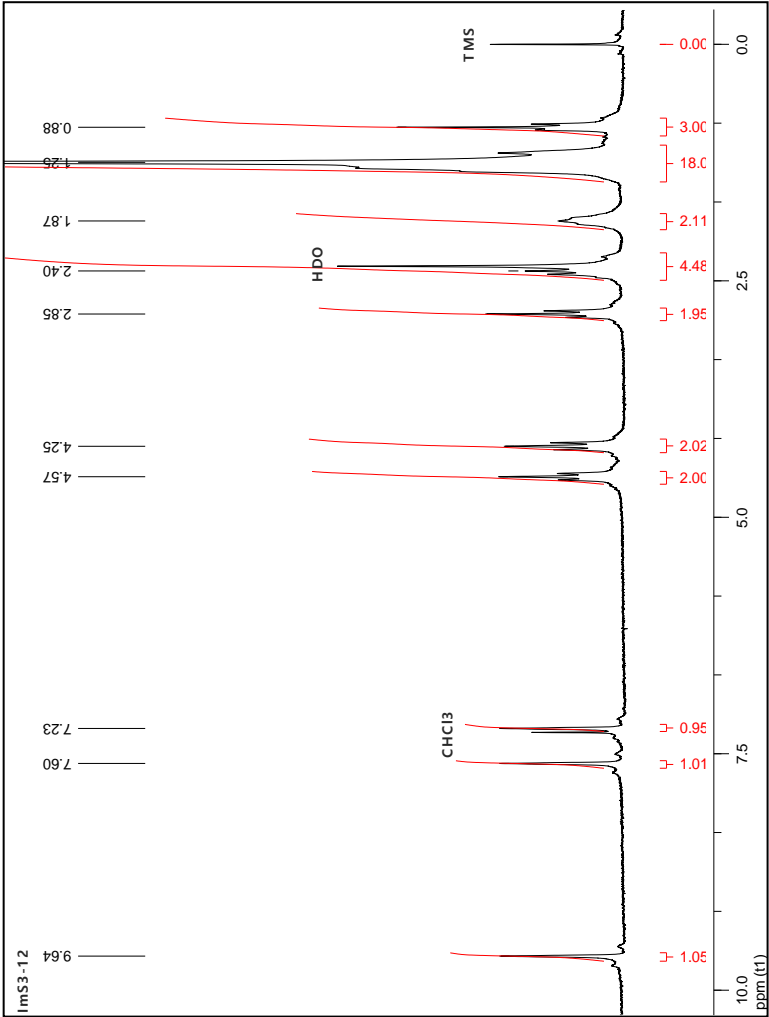
ZHANG, H. J.; LI, X. Y.; CHEN, G. H. Ionic liquid-facilitated synthesis and catalytic activity of highly dispersed Ag nanoclusters supported on TiO₂. *Journal of Materials Chemistry*, 19, 8223-8231, 2009.

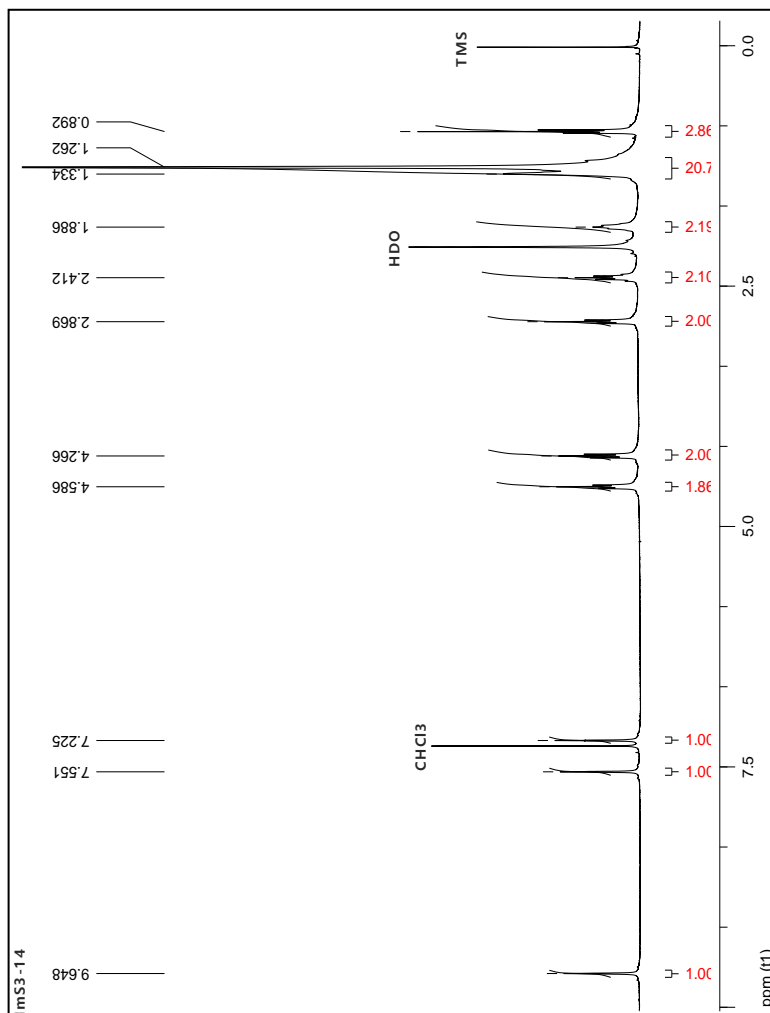
ZHAO, Y.; WANG, Z.; ZHANG, W.; JIANG, X. Adsorbed Tween 80 is unique in its ability to improve the stability of gold nanoparticles in solutions of biomolecules. *Nanoscale*, 2, 2114-2119, 2010.

APÊNDICE I – RMN ^1H do surfactante ImS3-10

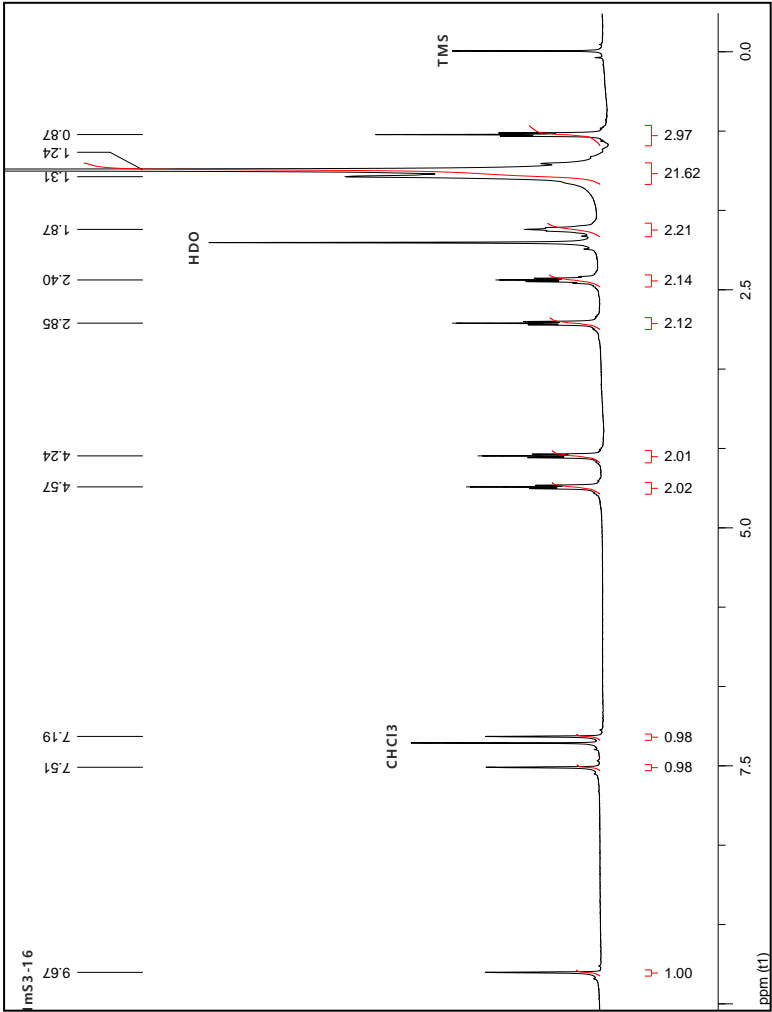


APÊNDICE II – RMN ¹H do surfactante ImS3-12

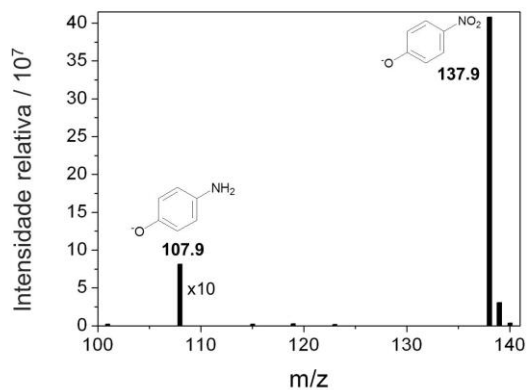


APÊNDICE III – RMN ^1H do surfactante ImS3-14

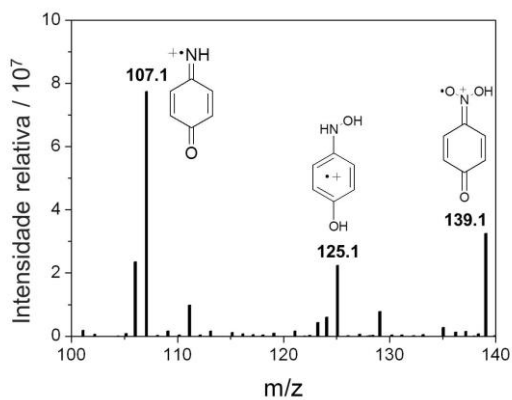
APÊNDICE IV – RMN ¹H do surfactante ImS3-16



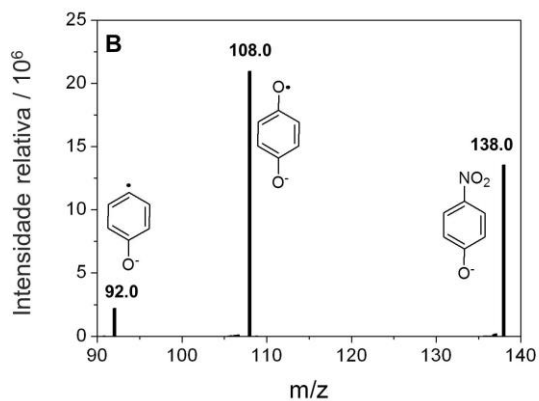
APÊNDICE V – Espectro de massas (ESI-MS) em modo negativo retirado de alíquota da reação na presença de Pd NPs 2



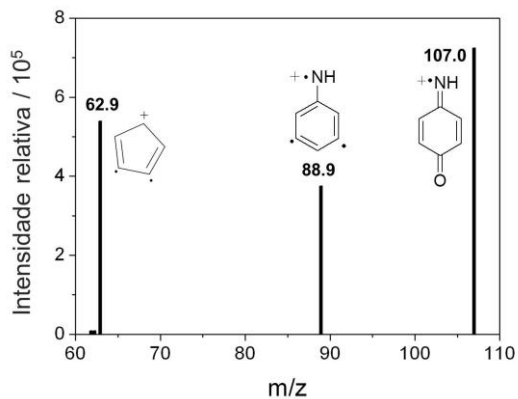
APÊNDICE VI – Espectro de massas (ESI-MS) em modo positivo retirado de alíquota da reação na presença de Pd NPs 2



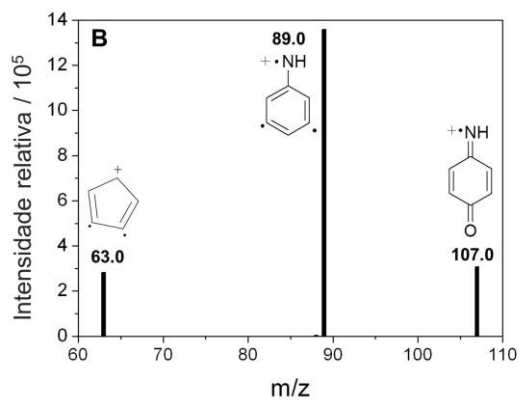
APÊNDICE VII – Espectro de massas sequencial (ESI-MS/MS) em modo negativo do intermediário m/z 138 na presença de Pd NPs 2



APÊNDICE VIII – Espectro de massas sequencial (ESI-MS/MS) em modo positivo do intermediário m/z 125 na presença de Pd NPs 2



APÊNDICE IX – Espectro de massas sequencial (ESI-MS/MS) em modo positivo do intermediário m/z 107 na presença de Pd NPs 2



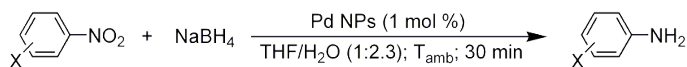
APÊNDICE X – Tempos de retenção dos compostos nitro aromáticos

Nitro aromático	Tempo de retenção	
	Pd NPs 1	Pd NPs 2
Nitrobenzeno	5,56	5,58
2-nitrofenol	9,57	9,56
3-nitrofenol	10,75	10,74
4-nitrofenol	10,44	10,43
2-nitroanilina	9,55	9,53
3-nitroanilina	10,99	10,98
4-nitroanilina	10,42	10,44
2-nitrobenzaldeído	10,74	10,74
3-nitrobenzaldeído	11,95	11,95
4-nitrobenzaldeído	11,89	11,93
4-nitroacetofenona	14,24	14,22
Álcool 4-nitrobenzílico	11,90	11,89
1-fluoro-2-nitrobenzeno	5,28	5,26
1-bromo-4-nitrobenzeno	11,07	11,06
4-cloro-3-nitrofenol	13,71	13,71
2-cloro-4-nitroanilina	13,75	13,74
2-bromo-4-nitrofenol	13,15	13,16

APÊNDICE XI – Metodologia para a síntese de nanopartículas de paládio em água

As nanopartículas de paládio em micelas normais foram sintetizadas pelo método de redução química utilizando NaBH_4 como agente redutor e K_2PdCl_4 como o metal precursor, seguindo um procedimento semelhante ao utilizado por Souza *et al.*, 2012. uma solução de 0,01 M ImS3-14, 0,08 M de NaCl e 0,003 M K_2PdCl_4 foi agitada magneticamente num balão de fundo redondo de 500 mL até completa dissolução de todos reagentes. Sob agitação vigorosa, uma solução de 0,30 M NaBH_4 , preparada instantes antes do uso, foi rapidamente adicionada a solução inicial; a concentração final de NaBH_4 foi de 0,03 M. A solução aquosa tornou-se imediatamente negra e foi mantida sob agitação por 24 h.

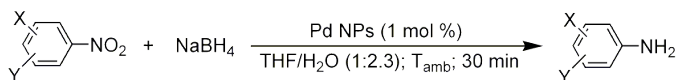
APÊNDICE XII – Redução de compostos nitro aromáticos monosubstituídos catalisada por nanopartículas de paládio sintetizadas em água



Substituente X	Pd NPs Conversão %	TON
H	88	88
2-OH		
3-OH		
4-OH		
2-NH ₂	100	100
3-NH ₂		
4-NH ₂		
4-CH ₂ OH		

Todas as reações foram realizadas utilizando 0,05 mmol do composto nitro aromático, 1 mol % de catalisador Pd NPs, 11 equivalentes de NaBH₄ e 9,9 mL de THF/H₂O (1:2.3).^b O valor de TON foi calculado usando a quantidade produto formado em 30 minutos.

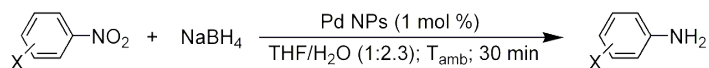
APÊNDICE XIII – Redução de compostos nitro aromáticos halo-substituídos catalisada por nanopartículas de paládio sintetizadas em água



Substituintes X,Y	Pd NPs Seletividade %
2-F (Y=H)	100
4-Br (Y=H)	29
2-Cl-5-OH	100
3-Cl-4-NH ₂	100
3-Br-4-OH	83
3-Cl-4-OH	100
2-I (Y=H)	-- ^a
3-I(Y=H)	
4-I (Y=H)	

Todas as reações foram realizadas utilizando 0,05 mmol do composto nitro aromático, 1 mol % de catalisador Pd NPs, 11 equivalentes de NaBH₄ e 9,9 mL de THF/H₂O (1:2.3).^a No caso dos iodo-nitrobenzenos, os valores de seletividade não foram apresentados pois foi obtida uma mistura complexa produtos.

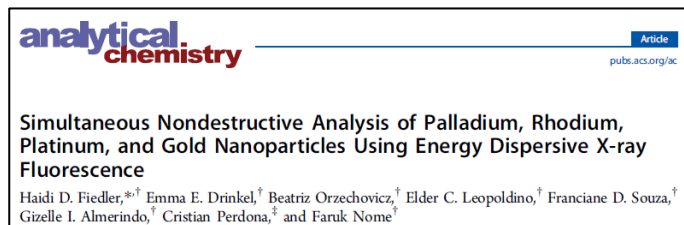
APÊNDICE XIV – Redução de compostos nitro aromáticos com substituintes passíveis de redução catalisada por nanopartículas de paládio sintetizadas em água



Substituinte Reagente	Substituinte Produto	Pd NPs Seletividade %
4-COCH ₃	4-COCH ₃	38
2-CHO	2-CH ₂ OH	87
3-CHO	3-CH ₂ OH	100
4-CHO	4-CH ₂ OH	100

Todas as reações foram realizadas utilizando 0,05 mmol do composto nitro aromático, 1 mol % de catalisador Pd NPs, 11 equivalentes de NaBH₄ e 9,9 mL de THF/H₂O (1:2.3).

APÊNDICE XV. Publicações no período de março de 2012 à fevereiro de 2016.



Imidazolium-Based Zwitterionic Surfactants: Characterization of Normal and Reverse Micelles and Stabilization of Nanoparticles

Franciane D. Souza, Bruno S. Souza, Daniel W. Tondo, Elder C. Leopoldino, Haidi D. Fiedler, and Faruk Nome*



<http://dx.doi.org/10.5935/S0103-5053.20150284>

J. Braz. Chem. Soc., Vol. 27, No. 2, 372-381, 2016.

Printed in Brazil - ©2016 Sociedade Brasileira de Química
0103 - 5053/16/0000-0000

Article**Zwitterionic Surfactant Stabilized Palladium Nanoparticles as Catalysts in Aromatic Nitro Compound Reductions**

Franciane D. Souza, Haidi Fiedler and Faruk Nome**